

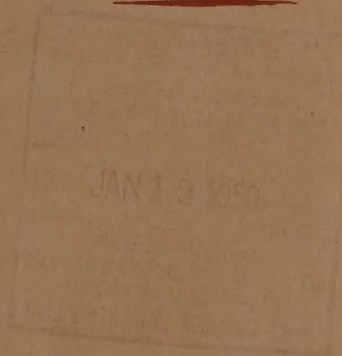
Structure of matter

Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ НАУК



No. 12
ДЕКАБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА • 1958

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

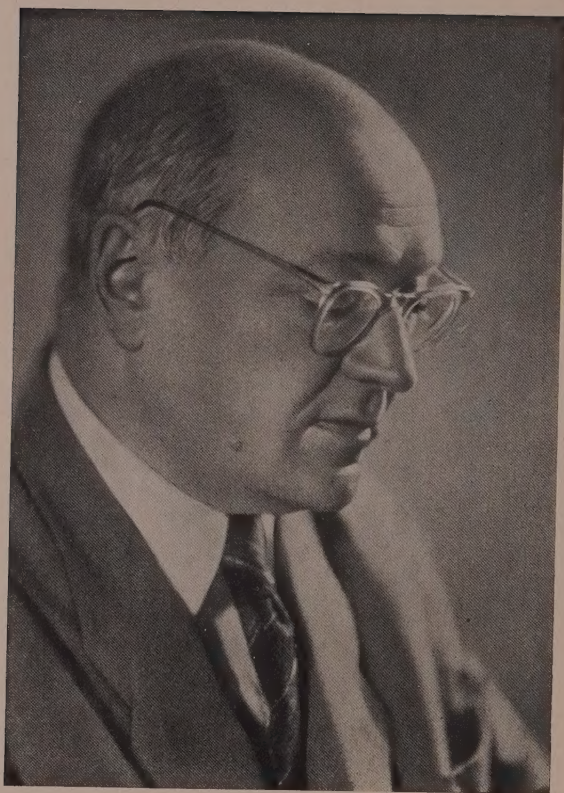
М. М. ДУБИНИН (главный редактор), *А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ* (зам. главного редактора), *В. Н. КОНДРАТЬЕВ*, *А. Н. НЕСМЕЯНОВ*, *К. Т. ПОРОШИН* (ответственный секретарь), *И. И. ЧЕРНЯЕВ*

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Т-11992 Подписано к печати 3/XII-1958 г. Тираж 3225 экз. Зак. 1065
Формат бумаги $70 \times 108^{1/16}$ Бум. л. 4 Печ. л. 10,96+2 вклейки Уч.-изд. л. 13,2

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10



АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ БАЛАНДИН

Глубокоуважаемый Алексей Александрович!

Отделение химических наук АН СССР и Редколлегия журнала «Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук» сердечно поздравляют Вас с шестидесятилетием со дня рождения.

Ваши исследования в области катализа, каталитической кинетики и выдвинутая Вами мультиплетная теория известны самому широкому кругу химиков. Результаты Ваших работ сделали возможным более глубокое понимание каталитических явлений и явились основой для ряда процессов химической промышленности.

Желаем Вам доброго здоровья и дальнейших успехов в работе.

*Отделение химических наук
Академии наук СССР и
Редколлегия журнала
«Известия АН СССР,
Отделение химических наук»*

С. З. МАКАРОВ и Т. И. АРНОЛЬД

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 16. ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$

По литературным данным, для стронция известны следующие перекисные соединения: SrO_2 , $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$. В отношении соединений: $\text{SrO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$ имеются только отдельные упоминания. Основным методом получения SrO_2 является метод, описанный Тенаром [1], Ризенфельдом и Нотебумом [2] и Шёне [3,4]. Сущность его сводится к тому, что гидроокись стронция обрабатывается водными растворами перекиси водорода в присутствии аммиака или действуют перекисью натрия на водную гидроокись стронция.

Все методы, которые описаны у Пирса [5], Центнершвера и Блюменталля [6], основаны на получении перекиси стронция окислением кислородом SrO или амальгамы под давлением. Эти методы не оправдали себя из-за низких выходов продукта. Применение озона в качестве окислителя также не дало хороших результатов. Полученный продукт содержал не более 1,03% активного кислорода. В английском патенте Бергиуса [7] рекомендуется расплавить окись стронция в щелочи или растворить в аммиаке или в индифферентном растворителе и обработать полученную массу кислородом. После окисления щелочь может быть растворена в спирте, при этом перекись стронция остается в чистом виде. Столь же мало эффективны и электролитические методы, предложенные Нога-реда [8].

Таким образом, описанные в литературе методы получения перекиси стронция связаны с применением исключительно препаративных методов. Недостаточность и недостоверность некоторых данных синтеза SrO_2 естественно приводит к необходимости систематического исследования условий взаимодействия гидроокиси стронция и перекиси водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При исследовании системы $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ в качестве исходных веществ взяты были растворы химически чистой и свободной от стабилизатора H_2O_2 , с концентрацией от 0,5 до 97% и химически чистая $\text{Sr}(\text{OH})_2$, дважды перекристаллизованная в токе азота и свободная от углекислоты. Равновесие в растворах устанавливалось в изотермических условиях в течение 3 час. в термостате, состоящем из сосуда Дьюара емкостью на 1 л, вмонтированном в десятилитровый сосуд Дьюара. В таком термостате возможно поддерживать температуру в течение 4 час. в требуемых пределах с точностью $\pm 0,2^\circ$. Охлаждение до нужной температуры проводилось для $+10^\circ$ водой, для 0° водой со льдом, для -10° смесью KCl и льда (3 : 7). Время наступления равновесия устанавливалось для каждой отдельной температуры химическим анализом и графически по постоянству содержания активного кислорода в жидкой фазе и по неизменному составу равновесной твердой фазы. Необходимое время

Таблица 1

Данные растворимости в системе $\text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при -10°

| № точек | Состав жидкой фазы в вес. % | | | | Состав остатка в вес. % | | | Состав твердых фаз |
|---------|-----------------------------|------------------------|--------------|----------------------|-------------------------|--------------|----------------------|--|
| | 1/2 O_2 | H_2O_2 | SrO | H_2O | 1/2 O_2 | SrO | H_2O | |
| 17 | 7,95 | 16,79 | 0,10 | 91,95 | 13,20 | 43,80 | 43,00 | Переходная (лед) |
| 7 | 9,00 | 19,12 | 0,25 | 90,75 | 21,50 | 43,00 | 35,00 | $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ |
| 5 | 16,50 | 35,06 | 0,20 | 83,30 | 22,50 | 38,50 | 39,00 | Тот же |
| 8 | 16,60 | 35,27 | 0,22 | 83,10 | 24,80 | 29,20 | 46,00 | » |
| 9 | 24,10 | 51,21 | 0,23 | 75,67 | 27,10 | 35,00 | 37,90 | » |
| 6 | 27,90 | 59,29 | 0,28 | 71,82 | 29,60 | 36,60 | 33,80 | » |
| 11 | 35,60 | 75,65 | 0,30 | 64,10 | 29,65 | 31,25 | 39,10 | » |
| 10 | 40,80 | 86,71 | 0,25 | 58,95 | 31,55 | 38,78 | 29,67 | » |

Таблица 2

Данные растворимости в системе $\text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°

| № точек | Состав жидкой фазы в вес. % | | | | Состав остатка в вес. % | | | Состав твердых фаз |
|---------|-----------------------------|------------------------|--------------|----------------------|-------------------------|--------------|----------------------|---|
| | 1/2 O_2 | H_2O_2 | SrO | H_2O | 1/2 O_2 | SrO | H_2O | |
| 20 | 0,16 | 0,34 | 0,0 | 99,84 | 1,60 | 30,30 | 68,10 | $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| 27 | 0,30 | 0,64 | 0,12 | 99,58 | 3,69 | 33,00 | 63,31 | $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| 19 | 0,77 | 1,64 | 0,01 | 99,22 | 3,84 | 31,10 | 65,06 | Тот же |
| 12 | 0,85 | 1,81 | 0,05 | 99,10 | 4,45 | 32,46 | 63,09 | » |
| 31 | 4,80 | 10,20 | 0,20 | 95,00 | 6,60 | 32,68 | 60,72 | $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ |
| 25 | 7,40 | 15,73 | 0,13 | 92,47 | 23,40 | 48,43 | 28,17 | $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ |
| 8 | 8,31 | 17,66 | 0,13 | 91,56 | 24,50 | 54,00 | 21,50 | Тот же |
| 32 | 15,51 | 32,96 | 0,19 | 84,30 | 25,60 | 43,50 | 30,90 | » |
| 33 | 35,40 | 75,22 | 0,23 | 64,37 | 28,80 | 39,80 | 31,30 | » |
| 11 | 40,55 | 86,17 | 0,22 | 59,23 | 29,17 | 41,20 | 29,63 | » |

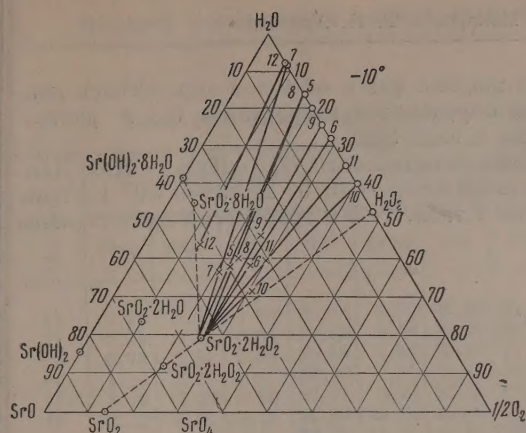
Таблица 3

Данные растворимости в системе $\text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 20°

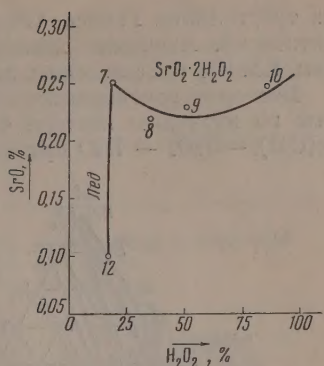
| № точек | Состав жидкой фазы в вес. % | | | | Состав остатка в вес. % | | | Состав твердых фаз |
|---------|-----------------------------|------------------------|--------------|----------------------|-------------------------|--------------|----------------------|---|
| | 1/2 O_2 | H_2O_2 | SrO | H_2O | 1/2 O_2 | SrO | H_2O | |
| 16 | 0,34 | 0,72 | 0,06 | 99,60 | 2,66 | 30,50 | 66,84 | $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| 12 | 0,68 | 1,44 | 0,063 | 99,26 | 5,75 | 34,50 | 59,75 | $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| 1 | 2,80 | 5,95 | 0,18 | 97,02 | 5,85 | 32,80 | 61,35 | Тот же |
| 6 | 2,90 | 6,16 | 0,22 | 96,88 | 7,24 | 33,30 | 59,46 | $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ |
| 18 | 20,80 | 44,20 | 0,20 | 79,00 | 23,90 | 39,20 | 36,90 | $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ |
| 17 | 33,40 | 70,97 | 0,20 | 66,40 | 27,60 | 44,50 | 27,90 | Тот же |
| 19 | 42,70 | 90,74 | 0,17 | 57,13 | 30,80 | 37,80 | 31,40 | » |

во всех опытах обычно не превышало 3 час. Отбор проб производился в сосуде, состоящем из пробирки с отводом, в которую вставлена резиновая пробка с воронкой Шотта № 3, защищенной от CO_2 воздуха. Все это помещалось в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью, и фильтрование, таким образом, проводилось при температуре опыта.

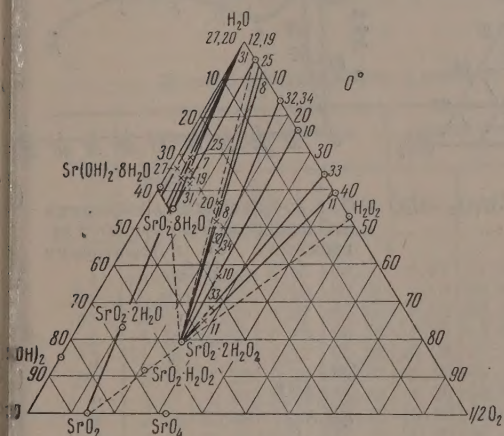
Состав твердых фаз устанавливался аналитически и графически по методу остатков. Данные химического анализа остатка и жидких фаз рассчитывались в весовых процентах на SrO , $1/2 \text{O}_2$ и H_2O и наносились



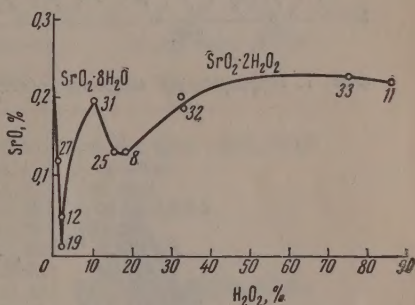
Фиг. 1. Изотерма 10° системы $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$



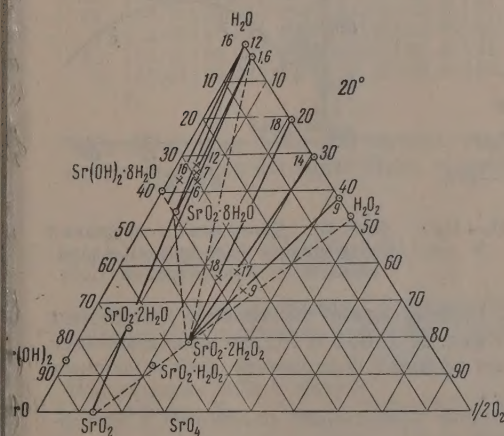
Фиг. 2. Диаграмма содержания SrO в жидкой фазе при -10° в зависимости от концентрации H_2O_2



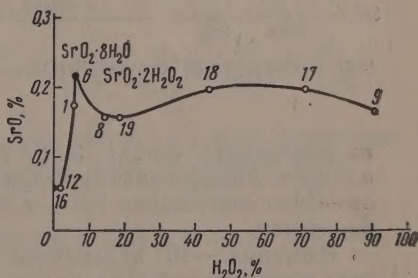
Фиг. 3. Изотерма 0° системы $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$



Фиг. 4. Диаграмма содержания SrO в жидкой фазе при 0° в зависимости от концентрации H_2O_2



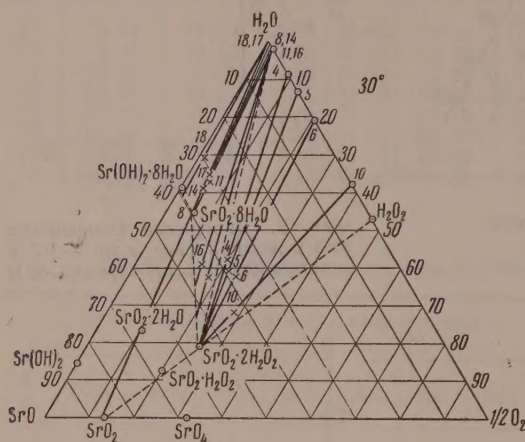
Фиг. 5. Изотерма 20° системы $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$



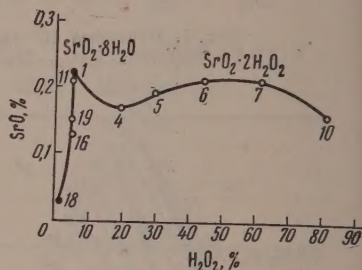
Фиг. 6. Диаграмма содержания SrO в жидкой фазе при 20° в зависимости от концентрации H_2O_2

на треугольник Гиббса. Состав жидких фаз и остатков определялся аналитически. Активный кислород определялся титрованием 0,1 N раствором KMnO_4 и Sr весовым путем в виде SrSO_4 .

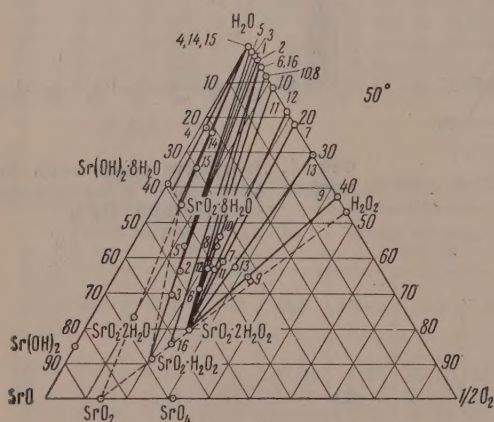
Изотермы растворимости тройной системы $\text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Данные по изучению изотерм растворимости $-10, 0, 20, 30$ и 50° системы $\text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 1–5 и графически представлены



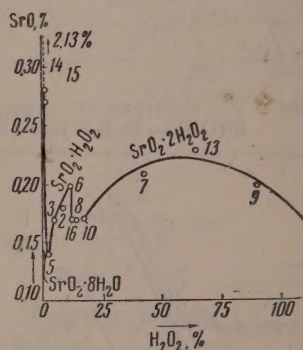
Фиг. 7. Изотерма 30° системы $\text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$



Фиг. 8. Диаграмма содержания SrO в жидкой фазе при 30° в зависимости от концентрации H_2O_2



Фиг. 9. Изотерма 50° системы $\text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$



Фиг. 10. Диаграмма содержания SrO в жидкой фазе при 50° в зависимости от концентрации H_2O_2

на диаграммах фиг. 1, 3, 5, 7, 9. Одновременно построены диаграммы в системе прямоугольных координат фиг. 2, 4, 6, 8 и 10, где на оси абсцисс отложено содержание H_2O_2 , а по оси ординат содержание SrO в весовых процентах.

Изотерма -10° ограничена областью замерзания растворов в интервале концентраций H_2O_2 от 0 до 16,8% и характеризуется наличием одной твердой фазы $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Твердая фаза $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ отсутствует.

Изотермы 0, 20 и 30° представлены ветвями, соответствующими твердым фазам: $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Области существования

Таблица 4

Данные растворимости в системе $\text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 30°

| № точек | Состав жидкой фазы в вес. % | | | | Состав остатка в вес. % | | | Состав твердых фаз |
|---------|--------------------------------|-------------------------------|------|------------------|----------------------------|-------|------------------|---|
| | 1/2 O ₂ | H ₂ O ₂ | SrO | H ₂ O | 1/2 O ₂ | SrO | H ₂ O | |
| 18 | 0,18 | 0,38 | 0,04 | 99,78 | 1,70 | 30,00 | 68,30 | $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| 17 | 0,29 | 0,62 | 0,06 | 99,65 | 5,10 | 31,70 | 63,20 | $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| 8 | 0,76 | 1,61 | 0,05 | 99,19 | 5,90 | 37,10 | 57,00 | Тот же |
| 14 | 1,10 | 2,34 | — | 98,90 | 6,10 | 32,10 | 61,80 | » » |
| 11 | 2,16 | 4,59 | 0,13 | 97,71 | 6,10 | 32,10 | 61,80 | » » |
| 16 | 2,20 | 4,67 | 0,21 | 97,59 | 16,20 | 40,00 | 43,80 | » » |
| 1 | 2,20 | 4,67 | 0,22 | 97,58 | 16,20 | 44,60 | 39,20 | $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ |
| 5 | 13,87 | 29,47 | 0,19 | 85,94 | 21,00 | 40,00 | 39,00 | $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ |
| 6 | 20,80 | 44,20 | 0,21 | 78,99 | 22,60 | 39,41 | 37,99 | Тот же |
| 10 | 38,30 | 81,39 | 0,16 | 61,54 | 25,20 | 37,60 | 37,20 | » » |

Таблица 5

Данные растворимости в системе $\text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°

| № точек | Состав жидкой фазы в вес. % | | | | Состав остатка в вес. % | | | Состав твердых фаз |
|---------|--------------------------------|-------------------------------|------|------------------|----------------------------|-------|------------------|---|
| | 1/2 O ₂ | H ₂ O ₂ | SrO | H ₂ O | 1/2 O ₂ | SrO | H ₂ O | |
| 4 | следы | следы | 0,45 | 99,55 | 1,77 | 21,73 | 76,50 | $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| 14 | 0,80 | 1,70 | 0,28 | 98,92 | 4,19 | 29,40 | 66,41 | $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| 15 | 0,95 | 2,02 | 0,27 | 98,78 | 4,50 | 30,30 | 65,20 | Тот же |
| 5 | 1,36 | 2,89 | 0,14 | 98,50 | 12,67 | 43,95 | 43,38 | $\text{SrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ |
| 3 | 2,50 | 5,31 | 0,17 | 97,33 | 13,29 | 52,93 | 33,78 | Тот же |
| 21 | 3,57 | 7,58 | 0,11 | 96,32 | 14,90 | 49,30 | 35,80 | » » |
| 2 | 4,27 | 9,07 | 0,18 | 95,55 | 16,30 | 53,90 | 29,80 | » » |
| 6 | 5,88 | 12,49 | 0,20 | 93,92 | 19,60 | 50,00 | 30,40 | $\text{SrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + \text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ |
| 16 | 6,10 | 12,96 | 0,17 | 93,73 | 20,80 | 41,46 | 37,74 | $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ |
| 8 | 6,70 | 14,24 | 0,17 | 93,13 | 20,90 | 42,10 | 37,00 | Тот же |
| 10 | 8,50 | 18,06 | 0,17 | 91,33 | 22,00 | 47,00 | 33,00 | » » |
| 12 | 12,00 | 25,50 | 0,23 | 87,77 | 23,00 | 48,60 | 28,40 | » » |
| 11 | 18,70 | 39,74 | 0,28 | 81,02 | 23,75 | 37,09 | 39,16 | » » |
| 7 | 22,30 | 47,39 | 0,21 | 77,49 | 23,80 | 40,82 | 35,38 | » » |
| 13 | 30,25 | 64,28 | 0,23 | 69,52 | 27,40 | 34,95 | 37,65 | » » |
| 9 | 42,48 | 90,27 | 0,20 | 57,32 | 32,10 | 33,30 | 34,60 | » » |

$\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ для всех изученных температур лежат от 0% до следующих пределов концентраций H_2O_2 в жидкой фазе:

| | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|
| | -10° | 0° | 20° | 30° | 50° |
| Концентрация H_2O_2 в жидкой фазе в вес. % | 0 | 10,2 | 6,16 | 4,67 | 2,02 |

Области существования твердой фазы $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ для всех изученных температур лежат в пределах концентраций H_2O_2 в жидкой фазе:

| | | | | | |
|--|-----------|-----------|----------|-----------|------------|
| | -10° | 0° | 20° | 30° | 50° |
| Концентрация H_2O_2 в жидкой фазе в вес. % | 16,8—86,7 | 10,2—86,2 | 6,2—90,7 | 4,67—81,4 | 13,00—90,3 |

При изучении изотермы 50° кроме твердых фаз $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ выявлено соединение $\text{SrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, ранее известное в литературе и существующее в пределах концентраций от 2,9 до 9,0% H_2O_2 в жидкой фазе.

Полученные диаграммы показывают, что с повышением температуры область существования $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ в пределах от -10° до 50° уменьшается, октогидрат перекиси стронция $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при -10° не существует, а при 0° существует в пределах концентраций перекиси водорода до 10,2%. При 30° это соединение существует в более узком диапазоне концентраций H_2O_2 от 0 до 4,67% в жидкой фазе. Наличие соединения $\text{SrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ — моногидрата перекиси стронция установлено только при температуре 50° , в пределах концентраций перекиси водорода в жидкой фазе от 2,9 до 9,0%.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс взаимодействия $\text{Sr}(\text{OH})_2$ с H_2O_2 различной концентрации методом растворимости в системе $\text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температурах: -10 , 0, 20, 30 и 50° .

2. Достоверными соединениями, установленными по методу «остатков», являются: октогидрат перекиси стронция $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и дипергидрат перекиси стронция $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Установлено существование ранее неизвестного соединения монопергидрата перекиси стронция $\text{SrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, устойчивого при концентрации H_2O_2 в жидкой фазе от 2,9 до 9,0% при 50° .

3. Литературные данные о существовании полу- и шестигидратных форм не подтверждены. Единственной гидратной формой является октогидрат перекиси стронция $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Институт Общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
23.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. L. I. Thenard, Ann. chim. Soc. 2, 8, 306 (1818).
2. E. Riesenfeld, W. Nottebohm, Z. angew. Chem. 89, 406 (1914).
3. Э. Б. Шёне, Опыты исследования над перекисью водорода, М., 1875, стр. 112.
4. E. B. Schöne, Dioxyde des Ba, Sr, Ca, М., 1866.
5. Pirs, Amer. пат. 1325043.
6. M. Centnerschwer, M. Blumenthal, Bull. Inter. Acad. pol. A, 540 (1935).
7. A. Bergius, Bull. Soc. chim. France 4, 9, 286 (1911).
8. G. Nogareda, Ann. Spain 29, 33 (1931).

О. В. КРЫЛОВ, М. Я. КУШНЕРЕВ и Е. А. ФОКИНА

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ С НЕМЕТАЛЛАМИ ОТ ПОЛОЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ МЕНДЕЛЕЕВА

СООБЩЕНИЕ 4. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА НА СЕЛЕНИДЕ И ТЕЛЛУРИДЕ ЦИНКА

Настоящая работа посвящена изучению каталитической активности селенидов и теллуридов металлов второй группы по отношению к реакции дегидрирования и дегидратации изопропилового спирта и продолжает исследование, начатое ранее на окислах и сульфидах металлов той же группы [1—3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика кинетических и адсорбционных исследований описана в предыдущих статьях [1—3]. Препарат $ZnSe$ был любезно предоставлен М. С. Беленьким, синтезировавшим его «мокрым» способом путем осаждения $ZnSe$ селеноводородом из раствора. Препарат $ZnTe$ был любезно предоставлен Н. А. Горюновой, получившей его сплавлением в вакууме элементарных Zn и Te в стехиометрическом количестве при температуре выше их точки плавления.

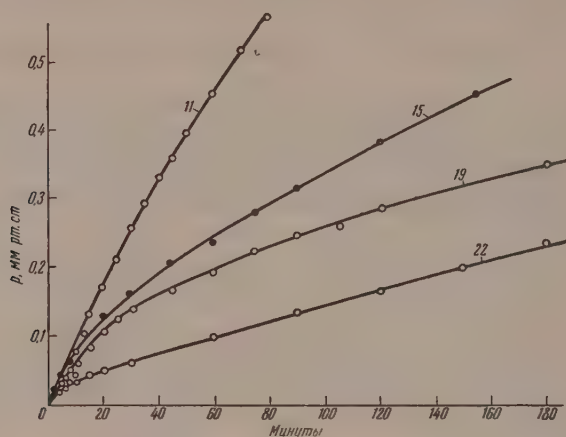
Поверхность $ZnSe$, измеренная по адсорбции н. гептана и рассчитанная по БЭТ, составляла $175 \text{ м}^2/\text{г}$. Поверхность $ZnTe$ была мала и почти не давала возможности измерить ее адсорбцией на весах Мак-Бэна; величина ее — порядка $1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблица 1

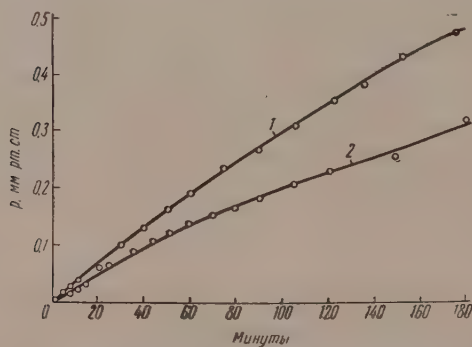
Состав продуктов разложения изопропилового спирта на $ZnSe$

| Температура в °С | Давление продуктов реакции после вымораживания, в мм рт. ст. | | | Состав продуктов в мм рт. ст. в предположении двух параллельных реакций | | $2[H_2] + 2[C_3H_6]$ | Давление продуктов реакции без вымораживания в мм рт. ст. |
|------------------|--|---------------------------|----------------|---|---------------------|----------------------|---|
| | жидк. N_2 | тв. н. пропиловым спиртом | твердой CO_2 | $[H_2] = [C_3H_8O]$ | $[C_3H_6] = [H_2O]$ | | |
| 20 | 0,009 | | 0,010 | 0,004 | 0,002 | 0,012 | |
| 50 | 0,050 | | 0,143 | 0,050 | 0,043 | 0,186 | 0,170 |
| 85 | 0,280 | 0,337 | | 0,280 | 0,057 | 0,674 | 0,710 |
| 100 | 0,310 | 0,331 | | 0,310 | 0,021 | 0,662 | ~1 |
| 120 | 0,364 | 0,387 | | 0,364 | 0,023 | 0,774 | ~1 |
| 140 | 0,610 | 0,625 | | 0,610 | 0,015 | 1,250 | >1 |
| 100 | 0,305 | 0,331 | | 0,305 | 0,027 | 0,662 | 0,826 |
| 50 | 0,018 | 0,032 | 0,056 | 0,018 | 0,014 | 0,064 | 0,062 |
| 120 | 0,264 | 0,315 | | 0,264 | 0,051 | 0,630 | ~1 |

В табл. 1 приведены некоторые экспериментальные данные по разложению изопропилового спирта на селениде цинка в адсорбированном слое. Предварительная адсорбция спирта производилась в течение 5 мин. при комнатной температуре; после адсорбции избыточный спирт, оставшийся в газовой фазе, вымораживался. Результаты опытов показывают, что на селенистом цинке в условиях опыта разложение изопропилового



Фиг. 1. Кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном на ZnSe слое. Цифры на кривой соответствуют номеру опыта, т. е. после каждого из опытов, изображенных на фиг. 1, проводились другие опыты, не показанные на фиг. 1

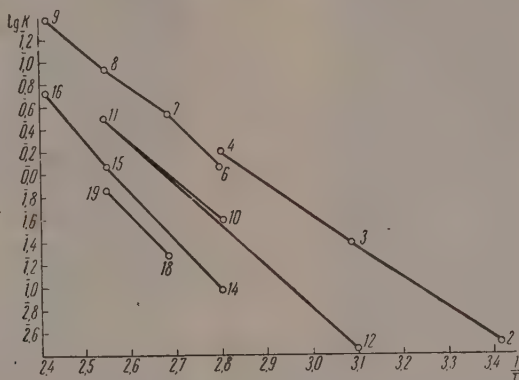


Фиг. 2. Кинетические кривые суммарного разложения (1) и дегидрирования (2) изопропилового спирта в адсорбированном слое на ZnSe

спирта протекает преимущественно в сторону дегидрирования. Дегидратация протекает в небольшой степени и обычно составляет 10—20%, а в некоторых опытах, например при 20°, разложение протекало нацело в сторону дегидрирования. Обращает на себя внимание тот факт, что если ниже 100° баланс разложения спирта, определенный методом вымораживания, хорошо сходится, то выше 100° сумма продуктов дегидрирования и дегидратации была значительно ниже, чем давление продуктов без вымораживания. Это указывает на десорбцию при высоких температурах каких-то конденсирующихся продуктов.

Из данных табл. 1, расположенных в порядке поставленных опытов, видно, что после проведения серии опытов при высокой температуре

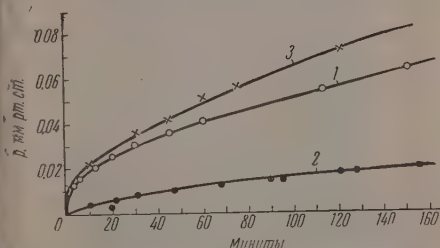
характер разложения изопропилового спирта значительно изменяется. Одновременно падает скорость реакции. На фиг. 1 показаны кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном слое при 120° . От опыта № 11 до опыта № 22 скорость реакции уменьшилась приблизительно в 4 раза. В пределах каждого опыта скорость реакции изменяется мало, т. е. порядок реакций близок к нулевому. Наиболь-



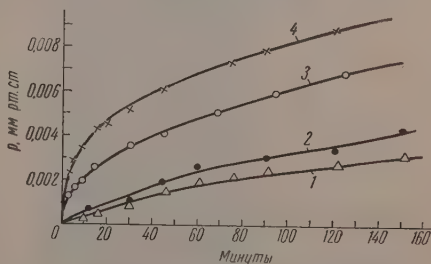
Фиг. 3. Зависимость логарифма константы скорости суммарного разложения (№ 2—9) и дегидрирования (№ 10—19) изопропилового спирта в адсорбированном слое на ZnSe . Цифры около точек соответствуют номеру опытов

шее снижение скорости наблюдается в начальной части кинетической кривой.

На фиг. 2 приведены кинетические кривые суммарного разложения (1) и дегидрирования (2) изопропилового спирта в адсорбционном слое при 85° , определенные путем вымораживания продуктов реакции в первом случае н. пропиловым спиртом, а во втором случае — жидким азотом. Обе кривые имеют малую кривизну, т. е. порядок реакции близок к нуле-



Фиг. 4. Кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном слое на образце ZnSe , прокаленном на воздухе при 600° : 1 — 130° ; 2 — 85° ; 3 — 150°

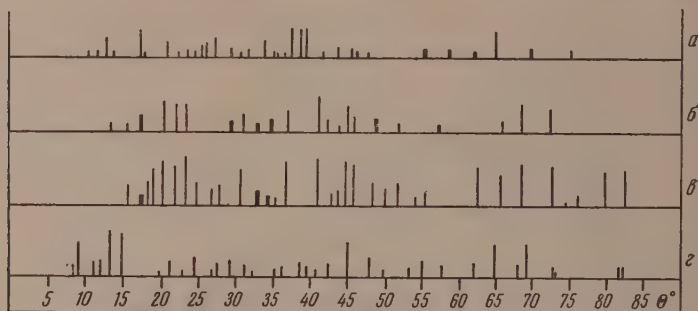


Фиг. 5. Кинетические кривые суммарного разложения изопропилового спирта в адсорбированном слое на образце ZnSe , прокаленном на воздухе при 600° : 1 — 85° , 2 — 100° , 3 — 130° , 4 — 150°

вому. Изменение активности катализатора при проведении реакции не позволило вычитанием из ординат кривой 1 ординаты кривой 2 получить кинетическую кривую дегидратации спирта, как это делается в работе [3].

Для выяснения возможности определения энергии активации методом, описанным в предыдущей статье [3], были вычислены начальные

заполнения поверхности ZnSe адсорбированным изопропиловым спиртом. Данные табл. 2 показывают, что при изменении температуры от 20 до 150° заполнение поверхности адсорбированным спиртом изменяется сравнительно мало, в отличие от данных для ZnO и ZnS. Близость начальных заполнений и сравнительно небольшое изменение активности ZnSe в пределах двух следующих один за другим опытов позволили вычислять



Фиг. 6. Схема рентгенограммы образцов селенида цинка: а — исходный образец, б — образец после работы в качестве катализатора, в — образец, прокаленный на воздухе при 600°, г — налет SeO_2 на холодной стенке после прокалывания ZnSe на воздухе

энергии активации, используя значения констант скорости, полученных из угла наклона кинетических кривых двух следующих один за другим опытов при разной температуре. Ввиду того, что, как правило, измерения проводились начиная с более низких температур и кончая более высокими, полученные цифры несколько занижены, однако не более, чем на 1—2 ккал. Соответствующие аррениусовские прямые приведены на фиг. 3. Рассчитанные таким способом значения энергии активации приведены в табл. 3.

Таблица 2

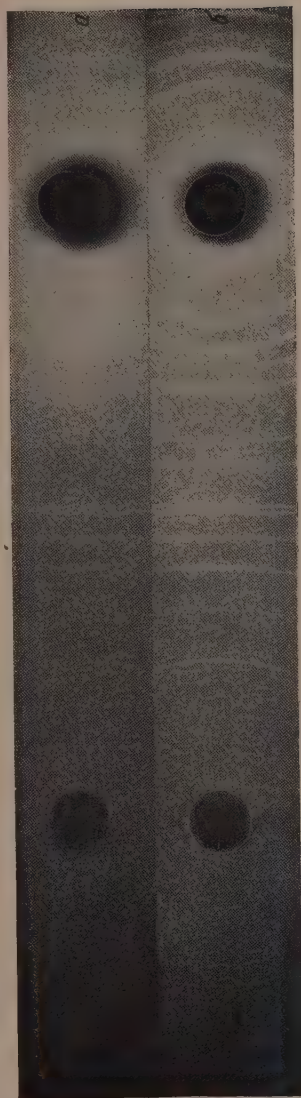
Заполнение поверхности ZnSe при адсорбции изопропилового спирта

| Температура в °C | 20 | 50 | 60 | 100 | 130 | 135 | 150 |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Заполнение в % | 7,5 | 4,9 | 7,9 | 6,9 | 5,7 | 6,0 | 4,2 |

Таблица 3

Энергия активации суммарного разложения (E_1) и дегидрирования (E_2) изопропилового спирта в слое на ZnSe

| № опыта | 2—3 | 3—4 | 6—7 | 7—8 | 8—9 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| E_1 в кал/мол | 12200 | 13200 | 17400 | 13900 | 16200 |
| № опыта | 10—11 | 11—12 | 14—15 | 15—16 | 18—19 |
| E_2 в кал/мол | 15600 | 17000 | 20300 | 22600 | 21300 |



Фиг. 7. Рентгенограммы образцов селенида цинка: *a* — исходный образец, *б* — образец, работавший в качестве катализатора



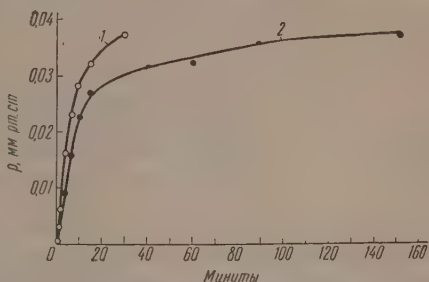
Фиг. 8. Электронограммы селенистого цинка: *a* — исходный образец, *б* — образец после работы в качестве катализатора, *в* — образец, прокаленный на воздухе при 600° , *г* — палет SeO_2 на холодной стенке после прокаливании ZnSe на воздухе

Эти данные показывают, что уменьшение активности $ZnSe$ сопровождается ростом энергии активации.

Ввиду возможного окисления поверхности $ZnSe$ в процессе разложения изопропилового спирта [4] было целесообразно изучить эту реакцию на заранее окисленном образце. Для этого порция $ZnSe$ была подвергнута 3-часовому прокаливанию на воздухе при 600° . На фиг. 4 приведены кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном слое на этом образце с вымораживанием продуктов реакции твердым н. пропиловым спиртом. Продукты реакции, как можно судить по анализу путем вымораживания, состоят из продуктов дегидрирования и дегидратации. В процессе разложения спирта энергия активации дегидрирования, определенная по кривым фиг. 4, возрастает от 20 до 24 ккал/мол , энергия активации суммарного разложения, по кривым на фиг. 5, от 16 до 21 ккал/мол .

На фиг. 6 и 7 показаны рентгенограммы исходного (а), работавшего (б) и прокаленного (в) образцов селенида цинка. Для получения рентгенограмм были использованы $K_{\alpha 1,2}$ излучение железа при напряжении 30 кВ и рентгеновская камера диаметром 57,3 мм. На фиг. 8 приведены электронограммы образцов селенистого цинка, снятые в электронографе ЭМ-4 при напряжении 40 кВ.

Разложение изопропилового спирта в адсорбционном слое на $ZnTe$ протекало со значительной скоростью при 20° . Заполнение адсорбированным спиртом поверхности $ZnTe$ при 20° составляло $\sim 15\%$ (в расчете на поверхность, равную 1 м^2). На фиг. 9 приведены кинетические кривые суммарного разложения изопропилового спирта на поверхности $ZnTe$ при 20 и 50° . Снижение скорости реакции в опыте при 50° , который проводился после опыта при 20° , демонстрирует сильное падение каталитической активности в процессе реакции. Вымораживанием установлено, что при 20° газообразные продукты реакции состоят на 26% из продуктов дегидрирования и на 34% из продуктов дегидратации, а при 50° — приблизительно из равных количеств продуктов дегидрирования и дегидратации. На фиг. 10 приведены кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном слое на $ZnTe$: 4 — 50° , 8 — 80° , 7 — 100° , 12 — 150° . Номера кривых соответствуют номерам опытов



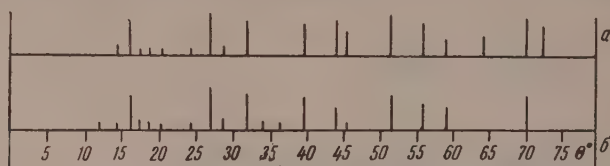
Фиг. 9. Кинетические кривые суммарного разложения изопропилового спирта в адсорбированном слое на $ZnTe$: 1 — 20° , 2 — 50°

Фиг. 10. Кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном слое на $ZnTe$: 4 — 50° , 8 — 80° , 7 — 100° , 12 — 150° . Номера кривых соответствуют номерам опытов

дегидратации, а при 50° — приблизительно из равных количеств продуктов дегидрирования и дегидратации. На фиг. 10 приведены кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном слое на $ZnTe$, т. е. при вымораживании продуктов реакции жидким азотом. На фиг. 11 схематически показаны рентгенограммы исходного (а) и работавшего (б) теллурида цинка.

Изучение каталитических свойств химически чистого теллура, полученного нами от А. В. Новоселовой и имевшего поверхность несколько большую, чем наш образец $ZnTe$, показало небольшое разложение спирта при 100° , сопровождающееся отравлением поверхности, которое уже после 20–25 мин. привело к полной потере активности.

Опыты по изучению кислотно-щелочных свойств селенида цинка показали, что при 28° на ZnSe адсорбируется $4,1 \mu\text{M}$ фенола на 1 м^2 поверхности, после десорбции остается при 28° — $0,7 \mu\text{M}$, при 100° — полная десорбция. При адсорбции пиридина при 25° — $10,5 \mu\text{M}$, после десорб-

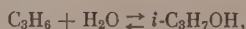


Фиг. 11. Рентгенограммы образцов теллурида цинка: а — исходного, б — работавшего в качестве катализатора

ции при 25° — $1,9 \mu\text{M}$, при 100° — $0,2 \mu\text{M}$, при 150° — полная десорбция. Теллуристый цинк имел настолько малую поверхность, что изучить таким методом кислотно-щелочные свойства не удалось.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Реакция разложения изопропилового спирта в области низких температур, когда в определенных условиях осуществляется синтез спиртов, не противоречит термодинамике. Так, уравнение константы равновесия гидратации пропилена:

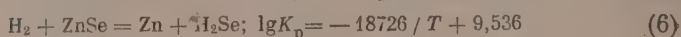
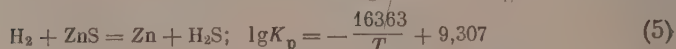
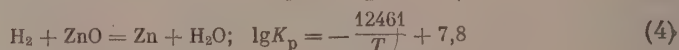
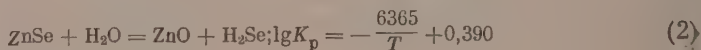
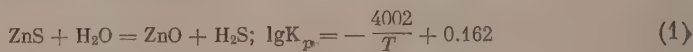


рассчитанное по таблицам стандартных теплот образования и энтропии [5], имеет вид:

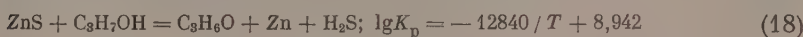
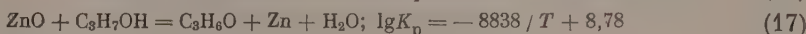
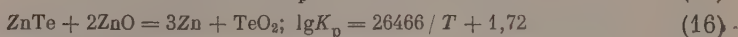
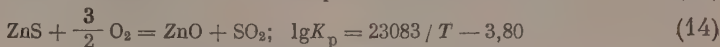
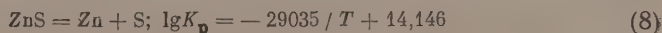
$$\lg K_p = \frac{3047}{T} - 7,39 - 1,07 F \left(\frac{T}{298} \right).$$

Согласно этому уравнению, при 293°K $K_p = 1,02 \cdot 10^3$. Равновесная степень превращения изопропилового спирта в пропилен при 293°K составляет при 1 мм — 57%, при $0,1 \text{ мм}$ — 89%, при $0,01 \text{ мм}$ — 99%. Константа равновесия дегидрирования изопропилового спирта была измерена экспериментально Стоддартом и Кембалом [6]. При 321°K $\lg K_p = 3,5396$, при 296°K $\lg K_p = 4,3050$. Таким образом, при низких давлениях, осуществлявшихся в процессе разложения спирта в слот, равновесие сдвинуто сильно в сторону дегидрирования и дегидратации спирта.

Были рассчитаны изменения [7] свободной энергии для следующих реакций*:



* Для ZnS при расчете K_p использовались величины, относящиеся к сфалериту, для Zn в уравнениях (5—11) — к твердому Zn , в уравнениях (16—18) — к жидкому Zn .



Рассмотрение уравнений (1—3) показывает, что в условиях катализа нельзя ожидать гидролиза ZnS , ZnSe и ZnTe с образованием ZnO . Даже в случае ZnS эта реакция начинает быть заметной лишь выше 700° , а для ZnSe и ZnTe — при еще более высоких температурах. При комнатной же температуре равновесие сдвинуто в обратную сторону. Присутствие ZnO в катализаторе после реакции может быть объяснено за счет взаимодействия ZnS с ZnSO_4 по уравнениям (12) и (13) и аналогичных реакций ZnSe и ZnTe . Так, например, равновесное давление SO_2 по реакции (13) при 200° составляет $0,001$ мм, а при 400° — 30 мм. Присутствие ZnSO_4 и других окисленных форм Zn , S , Se и Te , образовавшихся по реакциям (14, 15) и др., весьма вероятно ввиду пребывания катализатора перед загрузкой на воздухе. Образование металлического Zn по реакциям (4—12) и (16) термодинамически маловероятно при низких (0 — 400°) температурах. Однако восстановление ZnO , ZnS (а также ZnSe и ZnTe) спиртом [реакции (17) и (18)] могут осуществляться при значительно более низких температурах. Так, например, для реакции (17) при 200° и давлении 10^{-6} мм $K_y = K_p/p^2 = 10$! Возможность реакции (17) при низкой температуре подтверждается также и кинетическими данными [8]. По аналогичным реакциям может образовываться H_2Se и H_2Te , которые с ростом температуры и понижением давления могут диссоциировать на элементы.

Рентгенографические данные (фиг. 6 и 7) подтверждают выводы из термодинамических расчетов. Исходный образец селенистого цинка дает сложную рентгенограмму, часть линий которой относится к кубическому ZnSe с $a = 5,668 \text{ \AA}$, часть — к тетрагональной SeO_2 с $a = 8,35 \text{ \AA}$ и $c = 5,05 \text{ \AA}$. Некоторые линии однозначно идентифицировать не удалось, но их характер и взаимное расположение указывают на то, что они принадлежат низкосимметричной кристаллической фазе, возможно малоизученному водному селенату цинка: $\text{ZnSeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [9], обладающему сингонией низкой симметрии (моноклинная и триклинная). Кроме того, на рентгенограмме имеется сильное некогерентное рассеяние в области больших углов отражения, что указывает на наличие сильно выраженных дислокаций в одной или нескольких фазах. Дисперсность исходной фазы ZnSe , судя по относительной ширине линий, больше, чем у других фаз, входящих в состав исходного образца.

После реакции образец содержит кристаллические ZnSe и ZnO , образовавшиеся по реакции, аналогичной (13):



Некогерентное рассеяние заметным образом не ослабляется. При прокаливании на воздухе при 600° происходит образование хорошо окристал-

лизованных фаз ZnSe и в большом количестве ZnO , а некогерентное рассеяние исчезает. SeO_2 в обоих случаях улетучивается и оседает на холодной стенке прибора.

Электронографические данные (фиг. 8) показали, что на поверхности как исходного, так и работавшего катализатора находится высокодисперсный ZnSe с очень малой добавкой ZnO (причем после реакции несколько большей). Поверхность прокаленного при 600° образца приводит к значительному увеличению размера кристалликов поверхностного слоя ZnSe и ZnO , но фазовый состав не изменяется. Средний размер кристалликов ZnSe , рассчитанный по электронограммам, составляет $40\text{--}50 \text{ \AA}$ для исходного и работавшего и $110\text{--}120 \text{ \AA}$ для прокаленного образца.

Учитывая одинаковый ход изменения ширины линий ZnSe и ZnO и пренебрегая разницей, которая вносится в расчет дисперсности различным типом решеток, можно определить величину поверхности образцов, исходя из того, что вся она покрыта селенистым цинком, по формуле [10]:

$$S = \frac{1}{e_s} \frac{6}{d} \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{г}$$

где e — размер кристалликов по электронографическим или рентгенографическим данным, d — истинная плотность вещества. Подстановка численных значений дает для исходного и работавшего образцов: $250 \text{ м}^2/\text{г}$, для прокаленного образца $100 \text{ м}^2/\text{г}$, что, как и следовало ожидать, несколько превышает величину поверхности, определенную по адсорбции н. гептана по БЭТ ($175 \text{ м}^2/\text{г}$ — для исходного образца).

Энергия активации дегидрирования на прокаленном в воздухе образце селенистого цинка больше, чем энергия активации на ZnSe ($15\text{--}22 \text{ ккал/мол}$), но меньше, чем на ZnO ($25\text{--}46 \text{ ккал/мол}$). Активность этого образца ниже активности исходного селенистого цинка. На основании этих каталитических и рентгенографических данных можно, по-видимому, сделать предположение, что реакция разложения изопропилового спирта на ZnSe сама по себе не вызывает структурных изменений образца, а наблюдаемые химические превращения обусловлены примесями в исходном образце и температурными условиями. Малая активность ZnO и прокаленного препарата ZnSe указывает на то, что каталитической активной фазой в данном случае является действительно ZnSe .

Рассмотрение рентгенограмм теллурида цинка (фиг. 11) показало, что исходный и работавший образцы по фазовому составу и дисперсности существенно не отличаются и оба содержат кубический ZnTe с параметром решетки $6,07 \text{ \AA}$ и небольшое количество TeO_2 . Очень слабое увеличение интенсивности дифракционных отражений TeO_2 на рентгенограмме работавшего образца можно объяснить рекристаллизацией ее под влиянием температуры. На основании этих данных можно считать, что разложение изопропилового спирта протекает на ZnTe , не вызывая изменений в его рентгеновской структуре. Чистый теллур каталитически мало активен, и активной фазой в случае теллуристого цинка является, по-видимому, сам ZnTe .

Пользуемся случаем выразить М. С. Беленькому и Н. А. Горюновой нашу признательность за предоставленные препараты.

ВЫВОДЫ

1. Изучено разложение изопропилового спирта на ZnSe и ZnTe в интервале температур $20\text{--}140^\circ$. Реакция протекает в основном в сторону дегидрирования.

2. При реакции наблюдается снижение каталитической активности ZnSe и ZnTe . Энергия активации дегидрирования спирта на ZnSe возрастает от 15 до 21 ккал/мол .

3. Образец ZnSe , прокаленный на воздухе при 600° , менее активен,

чем непрокаленный образец. Элементарный теллур имеет низкую каталитическую активность.

4. Рентгенографическое и электронографическое исследование показало в сопоставлении с термодинамическими характеристиками, что фазовые изменения катализатора вызваны примесями в исходном образце и влиянием температуры, а не протеканием каталитической реакции.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
1.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Крылов, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 668.
2. О. В. Крылов, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 422.
3. О. В. Крылов и Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 266.
4. А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов и Б. А. Захаров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 587.
5. В. В. Коробов и А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, М., МГУ, 1950.
6. C. T. H. Stoddart, C. K. E. m b a l l, J. Coll. Sci. 11, 532 (1956).
7. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, J. Jaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties. U. S., Washington, 1952.
8. В. А. Комаров, Ж. физ. химии 27, 1748 (1953).
9. J. W. Mellor. Compr. treatise on inorg. chem. 10, 885 (1947).
10. Н. Г. Севастьянов, Сб. Рентгеновские исследования в химической промышленности, М., 1953.

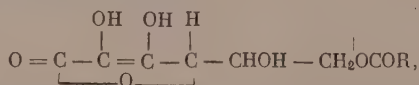
Д. Г. КНОРРЕ, Ю. Н. ЛЯСКОВСКАЯ, В. И. ПИУЛЬСКАЯ
и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ТОРМОЖЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ЖИРОВ ЭФИРАМИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Пищевые жиры, представляющие собой смесь триглицеридов насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, при контакте с воздухом легко подвергаются окислительной порче. В связи с этим значительный интерес представляет возможность применения антиокислителей для повышения стойкости пищевых жиров к окислению. В качестве антиокислителей особенно широко используются соединения, содержащие фенольную группу: бутилоксианизол, бутилоксилтолуол, нордигидрогвайаретовая кислота, эфиры галловой кислоты. Эффективность действия фенольных антиокислителей может быть повышена добавлением синергистических антиокислителей или синергистов например некоторых аминокислот, аскорбиновой кислоты и ее производных, в частности аскорбилпальмитата.

Способность аскорбиновой кислоты задерживать развитие окислительных процессов продемонстрирована на ряде объектов. Так, аскорбиновая кислота нашла применение в пищевой промышленности в качестве вещества, способного задерживать окислительные изменения пигментов мышечной ткани и крови — миоглобина и гемоглобина [1]. Грэй и Стоун [2] взяли патент на повышение стойкости к окислению жировых эмульсий путем обработки их аскорбиновой кислотой и родственными веществами. В одной из своих работ [3] эти авторы показали, что аскорбиновая и *d*-глюкоаскорбиновая кислоты сильно тормозят окисление жировых веществ, находящихся в контакте с водой. Голумбик и Маттил [4] обнаружили, что как сама аскорбиновая кислота, так в особенности ее смеси с токоферолом являются эффективными ингибиторами окисления лярда. Последнее обстоятельство указывает на наличие у аскорбиновой кислоты синергистических свойств. Калкинс и Маттил [5] исследовали синергизм аскорбиновой кислоты с хинонами в стабилизации этиловых эфиров жирных кислот свиного жира.

Особый интерес для задержки окислительной порчи жиров представляют жирорастворимые производные аскорбиновой кислоты — ее эфиры с алифатическими карбоновыми кислотами — пальмитиновой, стеариновой, миристиновой, лауриновой и другими, общая формула которых может быть представлена в виде:



где R — остаток жирной кислоты. Ряд таких производных был синтезирован Уэлсом и Суэрном [6—8], Суэрном, Стертоном, Терером и Уэлсом [9] и Уэлсом и Рименшнейдером [10] в США. Было установлено, что эти эфиры повышают стойкость к окислению лярда, хлопкового масла и других жиров, особенно в присутствии токоферолов и фосфолипидов [11].

Однако они не тормозят окислительных процессов в тех случаях, когда при технологической переработке в жирах и маслах природные токофе-

ролы и фосфолипиды не могли сохраниться. Все это опять-таки указывает на наличие у жирорастворимых эфиров аскорбиновой кислоты синергитических свойств, благодаря чему они рекомендуются, а в некоторых странах нашли практическое применение в качестве синергитических антиокислителей для жиров, масел и близких к ним веществ [12—19].

Следить за окислительными изменениями, происходящими в жире, удобно, изучая накопление в системе первичных продуктов окисления — перекисей. При этом в качестве характеристики скорости процесса можно взять время достижения определенного значения перекисного числа, например 0,1. Выбор этого значения связан с тем, что, во-первых, именно топленый животный жир, окисленный до такой степени, перестает быть пригодным к употреблению в пищу и, кроме того, приблизительно по достижении такого перекисного числа в системе начинается весьма резкое развитие процессов окисления, т. е. оно вступает в новую фазу — фазу быстрого глубокого окисления. Эффективность того или иного вещества в качестве антиокислителя можно характеризовать отношением времени достижения перекисного числа 0,1 системой, содержащей и не содержащей антиокислителя: τ/τ_0 .

Поскольку практически с окислением жира приходится сталкиваться при комнатной температуре или при температуре холодильников, то важно знать эффективность антиокислителей именно в этих условиях. Однако, как мы показали в нашей работе [20] по изучению действия трет. бутил-оксанизола на окисление топленого свиного жира, эта величина не зависит от температуры, что позволяет проводить испытания антиокислителей ускоренным методом, проводя окисление при температурах 80—120°, когда значение перекисного числа 0,1 достигается в течение нескольких часов.

В настоящей работе с помощью ускоренного кинетического метода окисления при повышенной температуре [21] были исследованы антиокислительные свойства аскорбилпальмитата и смесей аскорбилпальмитата с трет. бутил-оксанизолом при окислении топленого свиного жира. Была также выяснена возможность замены пальмитиновой кислоты при приготовлении антиокислителя смесью н.кислот, полученных окислением парафина (фракция C_{14} — C_{16}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

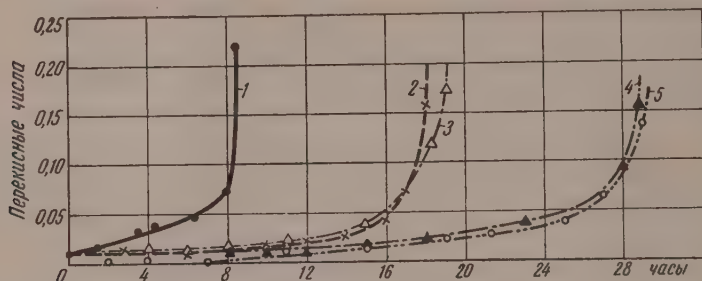
Для получения аскорбилпальмитата в коническую колбу на 250 мл помещали 8,8 г аскорбиновой кислоты, 9,9 г пальмитиновой кислоты и 100 мл 95%-ной серной кислоты, содержимое перемешивалось и оставлялось на 16—18 час. при комнатной температуре. Смесь при энергичном перемешивании вливали в 500 г толченого льда, перемешивание велось до момента застывания верхнего слоя. Затем смесь экстрагировалась серным эфиром, эфирная вытяжка промывалась водой до нейтральной реакции, сушилась над прокаленным сульфатом натрия, и эфир отгонялся. Остаток после отгона эфира растирался в порошок и промывался (декантацией) четырьмя порциями по 75 мл петролейного эфира (т. кип. 35—60°) для удаления остатка пальмитиновой кислоты. Выход продукта с температурой плавления от 88—89° до 91—92° колеблется от синтеза к синтезу в пределах 8—22% от теорет.

Таким же методом готовились эфиры аскорбиновой кислоты с фракцией C_{14} — C_{16} синтетических жирных кислот, полученных окислением парафина. Бутилоксанизол синтезировался путем алкилирования *p*-оксанизола изобутиленом в среде серной или фосфорной кислот.

Окисление проводилось в окислительной ячейке, помещенной в термостат. Воздух, выходящий из впаянного в дно ячейки пористого стеклянного фильтра барботировался через расплавленный жир. Время от времени из ячейки отбирались пробы жира и в них определялись пере-

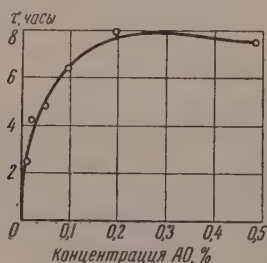
кисные числа обычным йодометрическим методом. Окисление велось до достижения перекисных чисел порядка нескольких десятых; перекисные числа выражали в процентах йода.

На фиг. 1 приведены кинетические кривые окисления свиного жира без антиокислителя и с различными препаратами эфиров аскорбиновой кислоты. Как видно, активность препаратов различна, причем образец, полученный с применением смеси синтетических жирных кислот, не уступает по своим качествам лучшему из образцов аскорбилпальмитата.



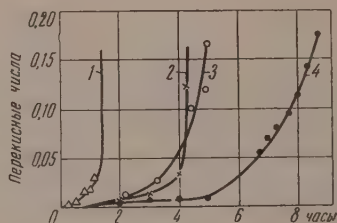
Фиг. 1. Кинетические кривые окисления свиного топленого жира с добавлением разных препаратов эфиров аскорбиновой кислоты: 1 — без добавки (контроль); 2 — добавлено 0,02% аскорбилпальмитата (препарат № 1); 3 — добавлено 0,02% аскорбилпальмитата (препарат № 2); 4 — добавлено 0,02% аскорбилпальмитата (препарат № 3); 5 — добавлено 0,02% препарата эфиров аскорбиновой кислоты, приготовленного со смесью синтетических жирных кислот. Температура окисления 100°

На фиг. 2 показано влияние концентрации аскорбилпальмитата на стойкость свиного жира к окислению. Из фиг. 2 следует, что время τ достижения перекисного числа 0,1 растет с ростом концентрации аскорбилпальмитата лишь до известного предела и дальнейшее увеличение концентрации оказывается неэффективным.



Фиг. 2

Фиг. 2. Зависимость между концентрацией аскорбилпальмитата и временем τ достижения перекисного числа 0,1 для свиного топленого жира



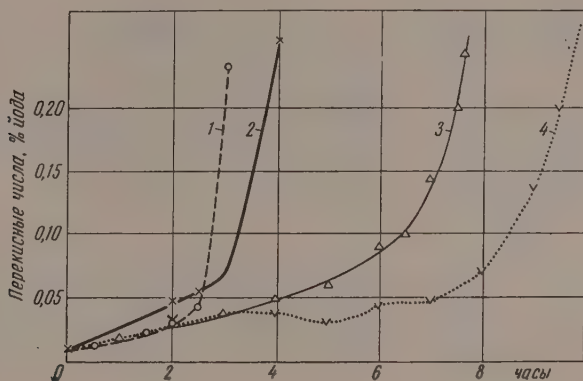
Фиг. 3

Фиг. 3. Кинетические кривые окисления топленого свиного жира: 1 — без добавки (контроль); 2 — с добавкой 0,02% аскорбилпальмитата; 3 — с добавкой 0,01% трет. бутилоксианизола; 4 — с добавкой 0,02% аскорбилпальмитата + 0,01% трет. бутилоксианизола. Температура окисления 121°

На фиг. 3 сопоставлено действие на один и тот же образец топленого свиного жира 0,01% трет. бутилоксианизола, 0,02% аскорбилпальмитата и смеси 0,01% трет. бутилоксианизола и 0,02% аскорбилпальмитата. Как видно из фиг. 3, аскорбилпальмитат значительно задерживает окисление топленого свиного жира, в данном случае его эффективность близка

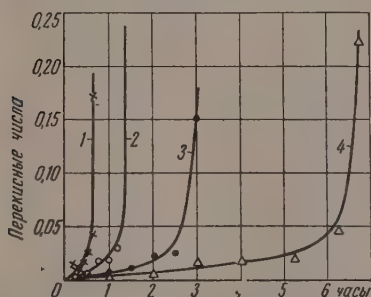
к трет. бутилоксианизолу. Особенно же эффективным является применение смеси обоих антиокислителей.

По отдельности аскорбилпальмитат и бутилоксианизол в примененных концентрациях и с данным образцом жира дают удлинение времени достижения перекисного числа 0,1 на 2,8 и 3,0 часа соответственно, а при одновременном их присутствии на 6,7 часа. Таким образом, аскорбилпальмитат проявляет некоторый синергизм по отношению к бутилоксианизолу.

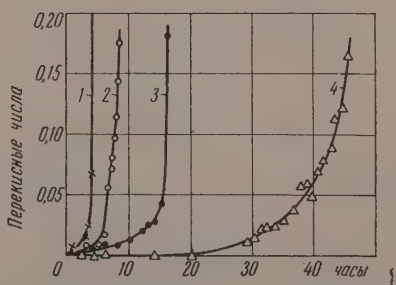


Фиг. 4. Кинетические кривые окисления топленого говяжьего жира: 1 — без добавки (контроль); 2 — с добавкой 0,02% аскорбилпальмитата; 3 — с добавкой 0,015% бутилоксианизола; 4 — с добавкой смеси 0,02% аскорбилпальмитата и 0,015% бутилоксианизола. Температура окисления 120°

Смесь аскорбинового эфира с трет. бутилоксианизолом проявляет также некоторый синергизм и в тех образцах жира, окисление которых лишь слабо ингибируется аскорбилпальмитатом. На фиг. 4 показана кинетика окисления образца говяжьего жира в присутствии 0,015%



Фиг. 5. Кинетические кривые окисления топленого свиного жира при разных температурах: 1 — 131° ; 2 — 121° ; 3 — 111° ; 4 — 100°



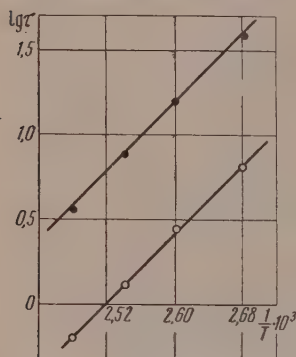
Фиг. 6. Кинетические кривые окисления топленого свиного жира в присутствии 0,01% бутилоксианизола и 0,02% аскорбилпальмитата при разных температурах: 1 — 131° ; 2 — 121° ; 3 — 111° ; 4 — 100°

бутилоксианизола, 0,02% аскорбилпальмитата и смеси 0,015% бутилоксианизола и 0,02% аскорбилпальмитата. Из ряда испытанных образцов говяжьего жира специально выбран образец, окисление которого лишь в слабой степени ингибируется аскорбилпальмитатом в концентрации 0,02%. Добавка 0,02% аскорбилпальмитата лишь на 0,6 часа (в 1,2 раза) удлиняет время достижения перекисного числа 0,1, трет. бутилоксиани-

зол в тех же условиях удлиняет время окисления на 4,8 часа (в 2,5 раза). Добавка смеси тех же количеств обоих веществ опять-таки оказывается более эффективной, чем добавка их по отдельности, причем период окисления удлиняется на 6,8 часа по сравнению с контрольным образцом.

Таким образом, в этой системе аскорбилпальмитат, по-видимому, также обладает некоторым синергизмом по отношению к трет. бутилоксианизолу.

Чтобы установить, зависит ли эффективность антиокислителя от температуры, нами были сняты кинетические кривые окисления свиного жира при четырех температурах со смесью 0,01% трет. бутилоксианизола и 0,02% аскорбилпальмитата и без антиокислительной смеси (фиг. 5 и 6). В таблице приведены времена τ достижения перекисного числа 0,1 в присутствии антиокислителя и без него.



Фиг. 7. Зависимость времени τ достижения перекисного числа от температуры для топленого свиного жира без ингибитора и в присутствии 0,01% бутилоксианизола + 0,02% аскорбилпальмитата

По опытным данным таблицы отношение этих времен практически не зависит от температуры. Это же подтверждается определением энергии активации окисления. Для вычисления энергии активации принято, что скорость реакции обратно пропорциональна τ , так как скорость химической реакции растет с температурой в соответствии с уравнением Аррениуса

$$w = Ae^{-\frac{E}{RT}},$$

то τ должно падать с повышением температуры по закону

$$\tau = Be^{\frac{E}{RT}}$$

и должна наблюдаться линейная зависимость $\lg \tau$ от $\frac{1}{T}$. Из фиг. 7 видно,

что эта зависимость хорошо выполняется, причем прямые линии, полученные соответственно для окисления в присутствии и в отсутствие антиокислителя, практически параллельны. Энергии активации равны соответственно 23,6 ккал/мол в присутствии смеси антиокислителей и 23,1 ккал/мол без антиокислителей, т. е. практически совпадают.

Таблица

Время τ достижения перекисного числа 0,1 при окислении топленого свиного жира

| Температура в °C | Время в часах | | |
|------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| | τ_0 без антиокислителя | τ_a с антиокислителем | $\frac{\tau_a}{\tau_0}$ |
| 100 | 6,5 | 43,2 | 6,6 |
| 111 | 2,85 | 16,0 | 5,6 |
| 121 | 1,35 | 7,8 | 5,8 |
| 131 | 0,63 | 4,0 | 6,3 |

ВЫВОДЫ

1. Аскорбилпальмитат в смеси с трет. бутилоксианизолом эффективно тормозит процессы окисления кислородом воздуха топленых животных жиров.

2. Замена пальмитиновой кислоты на смесь синтетических жирных кислот (фракция $C_{14} - C_{16}$) при приготовлении эфиров аскорбиновой кислоты не ухудшает антиокислительных свойств препарата.

3. Эффективность смеси 0,01% трет. бутилоксианизола и 0,02% аскорбилпальмитата в качестве антиокислителя топленых животных жиров не зависит от температуры окисления.

Институт химической физики

Академии наук СССР

Поступило

22.V.1957

и Всесоюзный научно-исследовательский институт
мясной промышленности МПМ и МП СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Watts, *Advances in Food Research*, 5. Academic Press Inc., Publisher N. Y., 1954.
2. P. P. Gray, J. Stone, *Амер. пат.* 2.159, 986 (1939); *Chem. Zbl.* 11, 2484 (1939).
3. P. P. Gray, J. Stone, *Food Industries* 11. 626 (1939).
4. C. Golumbie, A. H. Mattill, *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 1279 (1941).
5. V. P. Calkins, H. A. Mattill, *J. Amer. Chem. Soc.* 66, 239 (1944).
6. P. A. Wells, D. Swern. *Амер. пат.* 2, 350, 435 (1944); *Chem. Abstr.* 38, 4958 (1944).
7. P. Wells, D. Swern, *Амер. пат.* 2, 408, 897 (1946); *Chem. abstr.* 41, 777 (19478).
8. P. A. Wells, D. Swern, *Амер. пат.* 2, 408, 182 (1946); *Chem. abstr.* 41, 123. (1947).
9. D. Swern, A. J. Stirton, J. Turer, R. A. Wells, *Oil and Soap* 20, 224 (1943).
10. P. A. Wells, R. W. Riemenschneider, *Амер. пат.* 2, 368, 435 (1945), *Chem. abstr.* 38, 4409 (1945).
11. R. W. Riemenschneider, J. Turer, P. A. Wells, W. C. Ault, *Oil and Soap* 21, 47 (1944).
12. R. W. Riemenschneider, J. Turer. *Амер. пат.* 2, 440, 383 (1948); *Chem. abstrs.* 42, 5694 (1948).
13. R. Dalmay, *Afinidad* 28, 205 (1951); *Chem. abstrs* 46, 10645 (1952).
14. B. Siegfried, R. Schneider, *Pharmac. acta helv.* 28, 132 (1953).
15. A. Hérisset, *Trav. lab. matiere méd. et pharmacol. écoleplei exercice méd. et pharm.* Angers, № 1,4; № 2,4 (1954); *Chem. abstrs.* 49, 6624 (1955).
16. L. O. Spetsig, *Acta Chem. Scand.* 8, 1643 (1954).
17. R. Marcuse, *Fette und Seifen* 54, 530 (1952).
18. H. Raeithel, *Fette, Seifen, Anstrichmit.* 57, 799 (1955).
19. F. D. Tollenaar, H. J. Vos, *Fette, Seifen, Anstrichmit.* 58, 112 (1956).
20. Н. Эмануэль, Д. Кнорре, Ю. Ляковская и В. Пиульская, *Мясная индустрия СССР*, № 5, 44 (1955).
21. Н. Эмануэль, Д. Кнорре, Ю. Ляковская и В. Пиульская, *Мясная индустрия СССР*, № 6, 47 (1955).

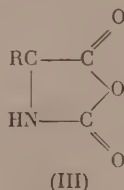
К. Т. ПОРОШИН, Ю. И. ХУРГИН и Н. И. ПРОХОРОВА

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α -АМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 7. КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИНА В ПРИСУТСТВИИ
АНГИДРИДА N-КАРБОКСИГЛИЦИНА

Синтетические полипептиды (поли- α -аминокислоты) обычно получают из производных α -аминокислот под действием специфических инициаторов. В нашем предыдущем сообщении был предложен механизм поликонденсации эфиров α -аминокислот для случая инициирования двуокисью углерода [1]. При этом было показано, что при поликонденсации симметричный карбамат (I) $R'OOC \cdot CHR \cdot NH_3^+ \cdot OOC \cdot NH \cdot CHR \cdot COOR'$ взаимодействует с эфирами аминокислот или пептидов с образованием простых несимметричных карбаматов (II) $R'OOC \cdot CHR \cdot NH_3^+ \cdot OOC(NH \cdot CHRCO)_n OR'$. При этом активным промежуточным соединением является карбамат (I), который количественно образуется при взаимодействии двуокиси углерода с эфирами α -аминокислот [2, 3]. При распаде промежуточных несимметричных карбаматов (II) образуются пептиды, содержащие на один аминокислотный остаток больше, чем исходный эфир пептида (или аминокислоты), вступивший в реакцию с простым карбаматом (I). Таким образом, при поликонденсации эфиров α -аминокислот ведущую роль играют производные N-карбокси- α -аминокислот [карбаматы (I) и (II)].

Для получения поли- α -аминокислот наиболее широко используются ангидриды N-карбокси- α -аминокислот (III)



При поликонденсации ангидридов N-карбоксиаминокислот, наряду с другими, используются различные гидроксил- и аминокислотсодержащие инициаторы. Исследование механизма иницирования под действием различных аминов было проведено Баллардом и Бамфордом [4, 5]. Блаут и Доти с сотрудниками [6, 7] установили влияние относительной концентрации аминов, их природы, а также таких условий реакции, как температура, природа растворителя, концентрация реагирующих веществ и т. д. на состав и пространственную конфигурацию продуктов реакции. Кинетика поликонденсации исследовалась Баллардом и Бамфордом [4], Уозлеем и Уотсоном [8], Брейтенбахом и Аллингером [9] и др. Исследуя кинетику поликонденсации ангидрида γ -бензилового эфира N-карбоксиглютаминной кислоты при малых относительных концентрациях инициатора,

Доти и Лундберг [10] нашли, что в соответствии с данными других авторов реакция расхода ангидрида (III) проходит по первому порядку. Однако, когда средняя степень полимеризации продуктов достигает 6—8, величина константы скорости скачкообразно увеличивается в 4—6 раз, в зависимости от условий опыта. При этом следует отметить, что анализ данных Доти и Лундберга [10] показывает, что в самом начале реакции должны наблюдаться очень быстрая фаза, так как при экстраполяции первого (медленного) участка кинетической прямой (в полулогарифмическом масштабе) ось абсцисс пересекается этой прямой ниже точки, соответствующей начальной концентрации ангидрида.

Наряду с другими аминами в качестве инициаторов иногда используют α -аминокислоты или пептиды с замещенной карбоксильной группой — амиды [4] и эфиры [11] этих соединений. Кроме того, взаимодействие эфиров α -аминокислот и ангидридов N-карбокси- α -аминокислот может быть использовано для синтеза ди- и трипептидов заданного строения [12]. Но из-за низкого выхода и побочных реакций: поликонденсации эфиров и образования дикетопиперазина этот метод синтеза не получил заметного распространения. При замене ангидрида (III) на соответствующий дитиоаналог—2-тио-5-тиазолидон, Кук и Леви [13] осуществили эту реакцию с большим успехом. При этом синтезе пептидов промежуточными соединениями являются несимметричные карбаматы (II) или соответствующие дитиокарбаматы. Соединения типа карбаматов (II) были выделены и охарактеризованы некоторыми авторами [2, 3, 12, 14]. Возможность образования карбаматов (II) при полимеризации ангидридов N-карбокси- α -аминокислот обсуждается Баллардом и Бамфордом [4]. Таким образом, одинаковые активные промежуточные соединения карбаматы (II) образуются как при полимеризации ангидридов N-карбокси- α -аминокислот под действием аминных инициаторов, так и при поликонденсации эфиров α -аминокислот в присутствии двуокиси углерода.

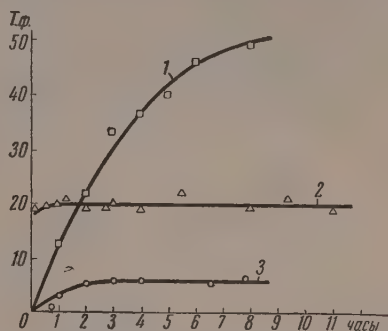
Ранее нами [15] была показана возможность совместной поликонденсации ангидрида N-карбоксиглицина и этилового эфира глицина. При небольших относительных количествах ангидрида N-карбоксиглицина, последний является инициатором поликонденсации этилового эфира глицина. Тогда же нами была предложена схема взаимного инициирования при совместной поликонденсации.

Согласно этой схеме в результате взаимодействия эфира аминокислоты с ангидридом N-карбоксиаминокислоты в начале быстро образуется несимметричный карбамат (II) ($n = 2$), который распадается с выделением CO_2 , эфира дипептида и эфира аминокислоты. В дальнейшем реакция проходит по предложенному ранее механизму [1] поликонденсации эфиров α -аминокислот в присутствии двуокиси углерода. Иницирование полимеризации ангидридов N-карбокси- α -аминокислот выделившимся спиртом не играет существенной роли, так как к моменту накопления сколь угодно значительного количества спирта весь ангидрид оказывается израсходованным. Поэтому в начале реакции должно быстро связываться некоторое количество эфира аминокислоты с образованием первичного промежуточного карбамата. В дальнейшем этиловый эфир глицина медленно расходуется на удлинение образовавшихся пептидных цепей и на образование новых по механизму поликонденсации эфиров α -аминокислот [1], на что указывает наличие в продуктах поликонденсации значительного количества дикетопиперазина, который является типичным продуктом поликонденсации эфиров α -аминокислот. При полимеризации ангидридов N-карбокси- α -аминокислот дикетопиперазин образуется в малых количествах [16, 17] (для увеличения выхода дикетопиперазина требуются специальные жесткие условия [18]).

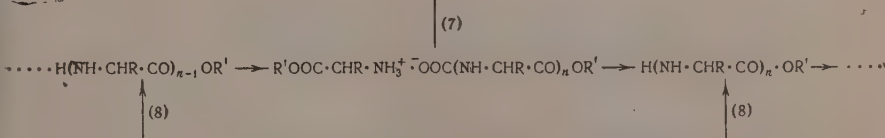
В первой фазе реакции ангидрид N-карбокси- α -аминокислоты следующим образом взаимодействует с эфиром α -аминокислоты [4, 14], который на этой стадии реагирует как первичный амин:

количество этилового эфира глицина. Реакция проводилась в плотно закрытых колбах при температуре 40°, которая была принята при изучении поликонденсации эфиров α -аминокислот в присутствии двуокиси углерода. Изменение температуры от 20 до 60° не оказывает заметного влияния на качественный состав продуктов реакции. По окончании реакции растворитель отгонялся в вакууме (10 мм) при температуре бани 30°. I_{D_1}

Фиг. 1. Выход в процентах продуктов совместной поликонденсации: 1 — $A/\Delta = 0,08$ (в блоке); 2 — $A/\Delta = 0,5$ в 5%-ном растворе; 3 — $A/\Delta = 0,08$ (в 5%-ном растворе)



Сухой остаток перетирался с абсолютным эфиром. При этом, как было показано ранее [12], в эфир полностью переходит этиловый эфир глици-

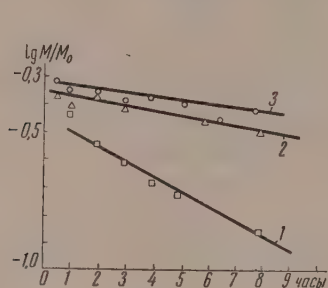


на, в то время как остальные продукты остаются в осадке. Осадок (твердая фаза) взвешивался. Выход твердой фазы (Т. Ф.) показан на фиг. 1. Полнота и избирательность экстракции проверялась хроматографически. Количество непрореагировавшего этилового эфира глицина определялось по ранее описанному методу [19].

Качественный состав продуктов поликонденсации изучался хроматографически, а методом дифференцированного титрования определялось содержание тетра-, трипептидной фракций и дикетопиперазина [20]. Средняя степень поликонденсации определялась путем измерения аминного азота по Ван-Слайку. Определение количества непрореагировавшего ангидрида N-карбоксиглицина обычно производится титрованием метилатом натрия [21]. Однако, нами было обнаружено, что наряду с ангидридами N-карбоксиаминокислот, метилатом натрия титруются также промежуточные продукты поликонденсации — симметричные и несимметричные карбаматы. Для проверки этого были синтезированы симметричные карбаматы этиловых эфиров глицина [3] и глицилглицина [2]. Эти карбаматы количественно оттитровывались метилатом натрия в безводной среде. Таким образом, результаты титрования метилатом натрия указывают на содержание в продуктах конденсации суммарного количества карбаматов и ангидрида N-карбокси- α -аминокислоты. Ангидрид N-карбоксиглицина реагирует с эфиром глицина крайне быстро и поэтому в продуктах поликонденсации этим методом, вероятно, обнаруживаются только карбаматы. Хроматографический анализ показал, что состав продуктов поликонденсации этилового эфира глицина, инициируемой добавлением как двуокиси углерода, так и ангидрида N-карбоксиглицина, совпадает [15]. При хроматографическом исследовании продуктов поликонденсации в присутствии ангидрида N-карбоксиглицина ранее было обнаружено (в отличие от поликонденсации в присутствии двуокиси

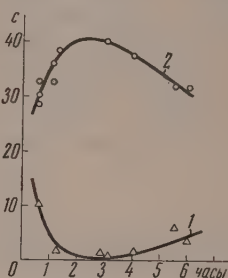
углерода) заметное количество эфира дипептида. Так как механизмы поликонденсации в обоих случаях имеют ряд общих черт, раньше всего реакция изучалась в условиях, близких к тем, которые были приняты для поликонденсации в присутствии двуокиси углерода [19]. Основной характеристикой условий реакции являлось отношение начальных молярных концентраций ангидрида N-карбоксиглицина и этилового эфира глицина (A/\bar{E}).

В первую очередь была изучена совместная поликонденсация при $A/\bar{E} = 0,08$. Основным показателем глубины реакции является количество вступившего в реакцию этилового эфира глицина и концентрация



Фиг. 2

Фиг. 2. Кинетика связывания этилового эфира глицина в ходе совместной поликонденсации: 1 — $A/\bar{E} = 0,08$ (в блоке); 2 — $A/\bar{E} = 0,5$ (в 5%-ном растворе); 3 — $A/\bar{E} = 0,08$ (в 5%-ном растворе)



Фиг. 3

Фиг. 3. Содержание в твердой фазе продуктов совместной поликонденсации ($A/\bar{E} = 0,5$) эфиров: 1 — дипептида; 2 — трипептида (в %)

конечных аминных групп. Результаты измерений количества непрореагировавшего этилового эфира глицина (мономера) при разных временах реакции показаны на фиг. 2. Из приведенных данных видно, что реакция распадается на две стадии: первая — быстрая, заканчивающаяся в течение первых 5—10 мин., когда сравнительно быстро в реакцию вступает ~30% исходного мономера. На второй стадии реакции мономер расходуется медленнее, причем на этой стадии расход мономера подчиняется кинетике реакции первого порядка. Величина константы скорости реакции зависит от концентрации исходных веществ в диоксане. Для растворов с концентрацией исходных веществ от 1 до 5% величина константы скорости имеет порядок 10^{-7} сек $^{-1}$. Константа скорости для реакции, проведенной при добавлении твердого ангидрида N-карбоксиглицина к этиловому эфиру глицина (реакция в блоке) равна $3,3 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$.

В продуктах поликонденсации после удаления мономеров (ангидрида и этилового эфира глицина) содержание аминного азота снижается от 4,8% в начале реакции до 0,7% в конце. Если учесть, что в продуктах поликонденсации имеется ~10% дикетопиперазина, средняя степень полимеризации изменяется от 3,8 до 5,2 в конце реакции, что совпадает с той же величиной для продуктов поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии CO_2 [19]. Действительно, хроматографическое исследование показывает, что хотя среди продуктов совместной поликонденсации имеются сравнительно длинные пептиды, основную массу составляют низшие пептиды, т. е. ди- и трипептиды. Для изучения состава продуктов совместной поликонденсации был использован, кроме метода дифференцированного титрования [20], специально разработанный метод определения дипептида, основанный на различиях в спектрах поглощения их медных биуретовых комплексов. Ранее нами было по-

казано, что в продуктах совместной поликонденсации отсутствуют свободные пептиды, а содержатся только эфиры пептидов. Исходя из этого, рассчитывалась весовая концентрация ди- и трипептида (фиг. 3).

При изучении поликонденсации при $A/\bar{E} = 0,5$ было обнаружено, что концентрация дикетопиперазина, начиная с 0,5 и до 12 час., остается неизменной ($\sim 11\%$ в твердой фазе). Содержание три- и «тетрапептидной» фракций также остается постоянным, составляя соответственно ~ 30 и 40% твердой фазы. Расход мономера может объясняться сравнительно медленным ростом длины пептидов, входящих в состав «тетрапептидной» фракции. Качественное исследование при помощи хроматографии на бумаге показало на некоторое увеличение содержания пента- и гексапептидов в продуктах поликонденсации. Таким образом, при $A/\bar{E} = 0,5$ в 5%-ном растворе реакция заканчивается в основном непосредственно после сливания растворов этилового эфира глицина и ангидрида N-карбоксиглицина, которое сопровождается образованием довольно плотного осадка. В начальный момент вступает в реакцию $\sim 50\%$ исходного количества этилового эфира глицина (фиг. 1, кривая 3). При $A/\bar{E} = 0,08$ также наблюдается две стадии реакции.

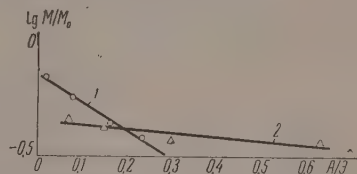
Быстрая стадия заканчивается в течение первого часа реакции. На этой стадии расход мономера подчиняется кинетике реакций первого порядка с константой скорости $1,64 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Мономер расходуется на образование трипептидов и «тетрапептидной» фракции, в то время как содержание дикетопиперазина в твердой фазе снижается от 15 до 13%. На дальнейших стадиях его содержание продолжает снижаться до 11%. Вероятно, дикетопиперазин образуется на самых первых стадиях реакции, а в дальнейшем, когда другие продукты реакции накапливаются быстрее, содержание дикетопиперазина в твердой фазе снижается.

Параллельно были поставлены опыты без растворителя (в блоке). Все процессы при этом протекают значительно быстрее, чем в растворе, хотя качественно от них не отличаются.

Сравнение полученных результатов с данными исследования поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии двуокиси углерода [19] показывает, что закономерности протекания обоих процессов в основном одинаковы. Однако на первой стадии поликонденсации промежуточные продукты различаются: при добавке CO_2 образуется симметричный карбамат $\text{R}'\text{OOC} \cdot \text{CHR} \cdot \text{NH}_2^+ \cdot \text{OOC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHR} \cdot \text{COOR}'$; при иницировании ангидридом N-карбоксиаминокислоты образуется несимметричный карбамат $\text{R}'\text{OOC} \cdot \text{CHR} \cdot \text{NH}_2^+ \cdot \text{OOC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHR} \cdot \text{COOR}'$. Это, по-видимому, и объясняет наблюдаемые различия в скоростях процессов и распределении продуктов реакции на разных этапах.

Было изучено также влияние добавки ангидрида N-карбоксиглицина в пределах A/\bar{E} от 0,07 до 0,63 в 5%-ном растворе мономеров в диоксане и в пределах с изменением A/\bar{E} от 0,04 до 0,23 в блоке. Все опыты ставились при температуре 40° , длительность опытов 4 часа. Результаты измерения количеств неизрасходованного мономера приведены на фиг. 4, из которой видно, что скорость поликонденсации растет с увеличением A/\bar{E} . С увеличением A/\bar{E} до 0,08 выход твердой фазы достигает постоянного значения — 40% для реакции в блоке и 20% для реакции в растворе.

При поликонденсации в растворе наблюдается характерное уменьшение содержания дипептида и одновременное увеличение содержания трипептида. Содержание «тетрапептидной» фракции с ростом A/\bar{E} не изменяется. Средняя степень полимеризации продуктов поликонденсации в блоке (с учетом содержания дикетопиперазина в твердой фазе) равна



Фиг. 4. Влияние A/\bar{E} на скорость связывания мономера: 1 — в блоке, 2 — в растворе

5,25 и 4,7. Как хроматографическое, так и количественное изучение состава продуктов совместной поликонденсации показало на его близость к составу продуктов поликонденсации в присутствии двуокиси углерода.

Таким образом, взаимодействие ангидрида N-карбоксиаминокислоты и двуокиси углерода с эфиром α -аминокислоты проходит через одинаковые стадии и поэтому продукты этих реакций имеют одинаковый качественный состав.

ВЫВОДЫ

1. Изучен состав продуктов совместной поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии ангидрида N-карбоксиглицина в блоке и в растворе.

2. Изучена кинетика изменения состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицина. Установлено влияние относительной концентрации ангидрида N-карбоксиглицина, температуры и количества растворителя.

3. Найденны две стадии реакции, наличие которых может быть объяснено механизмом взаимного инициирования.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.II.1957

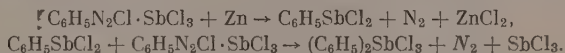
ЛИТЕРАТУРА

1. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 642.
2. Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 640.
3. M. Frankel, E. Katchalsky, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1670 (1943).
4. D. G. H. Ballard, C. H. Bamford, Proc. Royal. Soc. A223, 495 (1954); A236, 495 (1954); A236, 1206 (1956).
5. D. G. H. Ballard, C. H. Bamford, J. Chem. Soc. 1956, 381.
6. E. R. Blaut, R. H. Karlson, P. Doty, B. Hargitay, J. Amer. chem. Soc. 76, 4492 (1954).
7. E. R. Blaut, R. H. Karlson, J. Amer. Chem. Soc. 78, 941 (1956).
8. S. G. Waley, J. Watson, Proc. Roy. Soc. A199, 499 (1949).
9. J. W. Breitenbach, K. Allinger, Monatshefte chem. 84, 1103 (1953).
10. P. Doty, R. Lundberg, J. Amer. chem. Soc. 78, 4810 (1956).
11. F. Sigmund, F. Wessely, Z. physiol. chem. 157, 91 (1926).
12. L. J. Bailey, J. chem. Soc. 1950, 3461.
13. A. H. Cook, A. L. Levy, J. chem. Soc. 1956, 646.
14. K. D. Corple, J. Amer. chem. Soc. 79, 662, (1957).
15. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1500.
16. К. Т. Порошин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 743.
17. L. Sluiterman, R. Labrieure, Rec. trav. chim. 73, 347 (1954).
18. K. D. Corple, J. J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 78, 6199, (1956).
19. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 974.
20. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 773; 1956, 626.
21. A. Berger, M. Sela, E. Katchalski. Analyt. chem. 25, 1554, (1953).

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. А. РЕУТОВ, О. А. ПТИЦЫНА
и П. А. ЦУРКАН

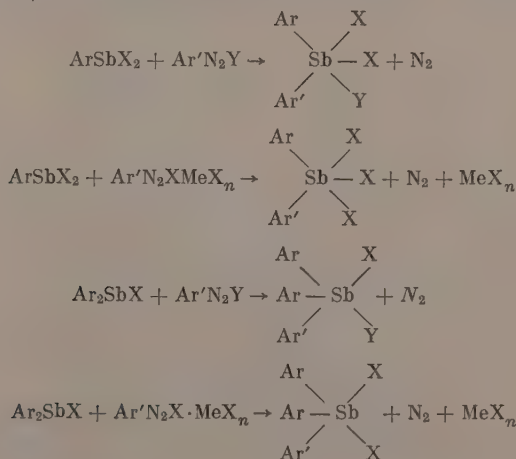
СИНТЕЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИВАЛЕНТНОЙ СУРЬМЫ ПУТЕМ АРИЛИРОВАНИЯ СУРЬМЯНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ArSbX_2 И Ar_2SbX ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

Как показано нами ранее [1], применяя избыток двойной диазониевой соли треххлористой сурьмы, удастся направить реакцию получения сурьмяноорганических соединений, разработанную одним из нас и Кочешковым [2], в сторону образования единственного вещества — треххлористой дифенилсурьмы. Образование этого вещества, как мы предполагаем, происходит за счет арилирования арилдихлорстибина солью Мэя по схеме:



С целью проверки этого предположения нами была изучена реакция фенилдихлорстибина с солью Мэя на холоду в ацетоне. Оказалось, что при этом, действительно, фенилдихлорстибин арилируется с образованием треххлористой дифенилсурьмы [3].

Так как имеющиеся в литературе весьма немногочисленные данные по арилированию сурьмяноорганических соединений диазосоединениями [4—7] носят ориентировочный характер, нами, в развитие описанной выше реакции, были подробно исследованы возможности арилирования соединений типа ArSbX_2 и Ar_2SbX при помощи диазосоединений и различных двойных диазониевых солей. В результате этого были найдены условия, позволяющие легко проводить реакции арилирования с высокими выходами. Изученные нами реакции могут быть суммированы следующими общими схемами: *



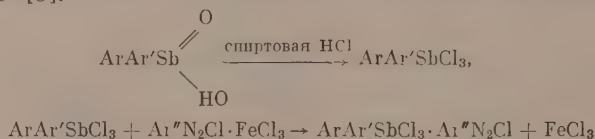
* Здесь X и Y означают Cl, J или CH_3COO , а Me—Sb или Zn.

Применение в качестве арилирующих средств различных веществ (арилдiazоацетаты, двойные diaзониевые соли треххлористой сурьмы, двойные diaзониевые соли хлористого цинка) вызвано тем обстоятельством, что каждое из этих веществ легко реагирует только с ограниченным кругом сурьмяноорганических соединений. Наименее реакционно-способными являются двойные diaзониевые соли хлористого цинка, наиболее реакционноспособными — арилдiazоацетаты, однако далеко не все из них легко доступны.

При взаимодействии ArSbCl_2 или Ar_2SbCl с двойными diaзониевыми солями легкость или даже возможность протекания реакции арирования зависит как от характера diaзониевых солей, так и от характера органических радикалов арилируемых сурьмяноорганических соединений. Так, например, реакция $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$ с $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ идет энергично на холоду, а реакция $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$ с $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ не идет даже при температуре кипения ацетона, $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$ и $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl})_2\text{ZnCl}_2$, а также $(o\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$ и $(o\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl})_2\text{ZnCl}_2$ не взаимодействуют при кипячении их ацетоновых растворов, а $(o\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$ и $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl})_2\text{ZnCl}_2$ реагируют уже на холоду и т. п.

Среди diaзониевых солей треххлористой сурьмы наилучшими реагентами являются те, в ароматическом радикале которых имеются ориентанты второго рода. Двойные diaзониевые соли, в молекуле которых имеются сильные ориентанты первого рода, напротив, вовсе не вступают в реакции арирования. Так, например, двойная соль $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ арилирует на холоду соединения типа ArSbCl_2 и Ar_2SbCl , независимо от характера Ar, в то время как двойная соль $[p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}]_2\text{SbCl}_3$ не реагирует ни с одним арилдихлорстибином или диарилхлорстибином даже при нагревании. Характер радикала в ArSbCl_2 и Ar_2SbCl также оказывает влияние на легкость реакции арирования, но это влияние, по-видимому, менее сильное, чем влияние радикала двойной diaзониевой соли.

Следует отметить, что универсальным методом синтеза смешанных сурьмяноорганических соединений типа $\text{ArAr}'\text{SbX}_3$ оказался метод, заключающийся в действии двойных diaзониевых солей треххлористой сурьмы на арилдиодстибины, легко получаемые из арилстибиноксидов. Почти во всех случаях реакция протекает на холоду и приводит к образованию соответствующих сурьмяноорганических соединений с высокими выходами. Соединения $\text{ArAr}'\text{SbX}_3$ изолировались в виде диарилстибиновых кислот и идентифицировались в виде двойных diaзониевых солей $\text{ArAr}'\text{SbCl}_3 \cdot \text{Ar}''\text{N}_2\text{Cl}$ по методике, разработанной одним из нас и Марковской [8]:



Результаты изученных нами реакций арирования сурьмяноорганических соединений типа ArSbX_2 и Ar_2SbX при помощи арилдiazотатов и двойных diaзониевых солей приведены в таблице.

Описываемый здесь препаративный метод синтеза веществ типа $\text{ArAr}'\text{SbX}_3$ и $\text{Ar}_2\text{Ar}'\text{SbX}_2$ является существенным дополнением разработанных нами ранее [2, 8—11] способов получения соединений этих классов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение *p*-толилдихлорстибина. 5 г *p*-толилстибиноксида растворено в 10 мл ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре. К раствору постепенно при охлаждении добавлено 15 мл 5 N HCl. При

Таблица

| п.п. по р | Арилируемое соединение | Арилирующее соединение | Продукт реакции (выход в %) | В виде чего идентифицирован продукт реакции (т. пл. в °С) |
|-----------|--|---|---|--|
| 1 | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OCOCH}_3$ | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{p-C}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \quad (92)$ | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{p-C}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \text{Cl}_2 \quad (150-151,5)$ |
| 2 | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$ | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{OCOCH}_3$ | $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Sb} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \quad (20)$ | $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}_2 \quad (155)$ |
| 3 | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \quad (45)$ | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \quad (63-64 \text{ с разл.})$ |
| 4 | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$ | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{ClC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \quad (45)$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{ClC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \text{Cl}_2 \cdot p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \quad (120-121 \text{ с разл.})$ |
| 5 | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$ | $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \quad (87)$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \quad (74-76 \text{ с разл.})$ |
| 6 | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$ | $(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \quad (32)$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \text{Cl}_2 \cdot p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \quad (98 \text{ с разл.})$ |
| 7 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_2$ | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{ClC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \quad (60)$ | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{ClC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \text{Cl}_2 \cdot p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \quad (109 \text{ с разл.})$ |
| 8 | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbJ}_2$ | $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_2$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \quad (66)$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \text{Cl}_2 \cdot p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \quad (99-100 \text{ с разл.})$ |
| 9 | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbJ}_2$ | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_2$ | $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Sb} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \quad (84)$ | $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}_2 \cdot p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \quad (103-104 \text{ с разл.})$ |
| 10 | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SbJ}_2$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_2$ | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{ClC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \quad (95)$ | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{ClC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \text{Cl}_2 \cdot p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \quad (94-96 \text{ с разл.})$ |
| 11 | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SbJ}_2$ | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_2$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{ClC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \quad (85)$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{ClC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \text{Cl}_2 \cdot p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \quad (102 \text{ с разл.})$ |
| 12 | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SbJ}_2$ | $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_2$ | $\begin{array}{c} \text{ClC}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \quad (69)$ | $\begin{array}{c} \text{ClC}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \text{Cl}_2 \cdot p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \quad (122-124 \text{ с разл.})$ |
| 13 | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SbJ}_2$ | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_2$ | $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{Sb} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \quad (86)$ | $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}_2 \cdot p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \quad (101 \text{ с разл.})$ |
| 14 | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SbJ}_2$ | $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_2$ | $\begin{array}{c} \text{ClC}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \quad (86)$ | $\begin{array}{c} \text{ClC}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \text{Cl}_2 \cdot p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \quad (103-104 \text{ с разл.})$ |
| 15 | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbOCOCH}_3$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OCOCH}_3$ | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb}(\text{OCOCH}_3)_2 \quad (26)$ | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_2 \quad (142-143)$ |
| 16 | $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SbOCOCH}_3$ | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{OCOCH}_3$ | $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Sb} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} \quad (59)$ | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} \quad (166-167)$ |
| 17 | $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$ | $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ | $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}_2 \quad (73; \text{ т. пл. } 204-206^\circ)$ | — |
| 18 | $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$ | $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ | $\begin{array}{c} \text{ClC}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \text{Cl}_2 \quad (45; \text{ т. пл. } 202^\circ)$ | — |
| 19 | $(o\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$ | $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl})_2\text{ZnCl}_2$ | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \text{Cl}_2 \quad (74; \text{ т. пл. } 189-190^\circ)$ | — |
| 20 | $(o\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$ | $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Sb} \end{array} \text{Cl}_2 \quad (82; \text{ т. пл. } 230^\circ)$ | — |

* Все стибинные кислоты получены в результате гидролиза образующихся соединений типа $\text{Ag} \text{ Ag' Sb X}_2$ водным аммиаком.

добавлении первых порций соляной кислоты выпадает осадок, который постепенно растворяется, но затем вновь выпадает осадок *p*-толилди-хлорстибина; выход 3,5 г (58% от теорет.); т. пл. 91—92°. Литературные данные [12]: т. пл. 89—92°.

2. Взаимодействие $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$ с $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{CCCCCH}_3$. К раствору 7 г (0,025 мол) *p*-толилди-хлорстибина в 50 мл ацетона прибавлено 8 г (0,05 мол) фенилди-азаацетата. Для начала реакции реакционная смесь нагрета на водяной бане до кипения, далее реакция протекает с само-разогреванием и заканчивается через час. Растворитель отогнан, а оста-ток промыт 5 *N* HCl, затем прилит 5-кратный объем холодного спирта. Нерастворившийся в спирте осадок (I), представляющий собой белое ве-щество, отфильтрован. Спиртовой фильтрат при хорошем внешнем охлаж-дении влит в раствор аммиака. Выпавшая фенил-*p*-толилстибиновая кис-лота отфильтрована, промыта водой, спиртом и эфиром; вес 5,6 г (71% от теорет.).

Найдено %: С 48,09; 47,92; Н 4,05; 3,99; Sb 37,53; 37,72
 $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Sb}$. Вычислено %: С 48,34; Н 4,06; Sb 37,68

При кристаллизации $\text{C}_6\text{H}_5(p\text{-C}_7\text{H}_7)\text{SbOON}$ из 5 *N* HCl получена трех-хлористая фенил-*p*-толилсурьма с т. пл. 150—151,5°.

Найдено %: С 39,35; 39,30; Н 3,33; 3,26
 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{Sb}$. Вычислено %: С 39,40; Н 3,05

Нерастворившийся в спирте осадок (I) представляет собой, по-види-мому, частично гидролизованную треххлористую фенил-*p*-толилсурьму, так как при нагревании его с 5 *N* HCl образуется $\text{C}_6\text{H}_5(p\text{-C}_7\text{H}_7)\text{SbCl}_3$. Суммарный выход, считая на фенил-*p*-толилстибиновую кислоту, 92% от теорет.

3. Взаимодействие $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$ с $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{CCCCCH}_3$. К раствору 5 г (0,0176 мол) *p*-толилди-хлорстибина в 40 мл ацетона добавлено 5,5 г (0,031 мол) *p*-толилди-азаацетата. После кратковременного нагревания реакционной смеси до кипения начинается энергичное выделение азота и в дальнейшем реакция протекает с сильным саморазогреванием. В про-цессе реакции выпадает осадок двойной соли, состав которой, судя по ре-зультатам анализа, следующий: $\text{C}_7\text{H}_7\text{Sb}(\text{CCCCCH}_3)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{OCCOCH}_3$. Двойная соль хорошо промыта ацетоном; вес 4,1 г; т. пл. 122—123° (с разложением).

От фильтрата отогнан растворитель, а к остатку, после промывания 5 *N* HCl прилит пятикратное количество спирта и 5 мл ацетона. Из спирт-овой—ацетоновой раствора дополнительно выделено 1,2 г двойной соли $\text{C}_7\text{H}_7\text{Sb}(\text{CCCCCH}_3)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{OCCOCH}_3$. Общий выход вещества 5,3 г (60% от теорет.); т. пл. 122—123° (с разложением).

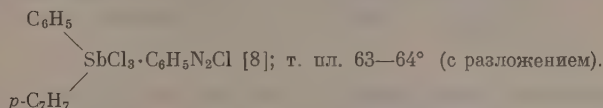
Найдено %: Sb 23,63; 23,82; N 5,83; 5,99
 $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_6\text{Sb}$. Вычислено %: Sb 23,92; N 5,50

Спиртово—ацетоновый фильтрат влит в раствор аммиака. Выпавшая ди-*p*-толилстибиновая кислота отфильтрована, промыта водой, спиртом и эфиром; выход 1,2 г (20% от теорет.).

При кристаллизации $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SbOON}$ из 5 *N* HCl получена трех-хлористая ди-*p*-толилсурьма с т. пл. 155°. Литературные данные [13]: т. пл. 155°. Смешанная проба плавления с заведомой $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}_3$ депрессии не давала.

Найдено %: С 40,22; 40,32; Н 3,65; 3,63
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{Sb}$. Вычислено %: С 40,97; Н 3,44

4. Взаимодействие $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$ с $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$. К раствору 2 г p -толилдихлорстибина (0,007 мол) в 20 мл ацетона добавлено 4 г (0,01 мол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$. Реакция идет весьма энергично на холоду. По окончании выделения азота отфильтрована избыточная соль Мзя, растворитель испарен. Оставшаяся густая масса промыта 5N HCl, затем прилит спирт (25 мл). Из спирта выделено 0,5 г двойной соли, которая не исследовалась. При вливании спиртового раствора в 5%-ный раствор аммиака получено 1 г фенил- p -толилстибиновой кислоты (45 % от теорет.). Кислота идентифицирована в виде двойной соли

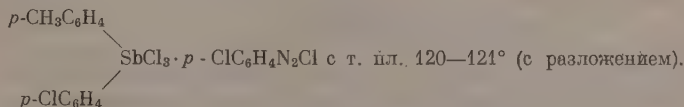


Найдено %: Sb 22,50; 22,63
 $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Sb}$. Вычислено %: Sb 22,65

5. Взаимодействие $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$ с $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$. К раствору 3 г (0,011 мол) p -толилдихлорстибина в 25 мл ацетона добавлено 6 г (0,014 мол) $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$. На холоду реакция идет медленно и для ее завершения требуется нагревание. В результате обработки, аналогичной опыту 4, выделено 3,8 г смеси двойных диазониевых солей, из которой путем растворения в ацетоне и высаживания эфиром выделена двойная соль $(p\text{-C}_7\text{H}_7)(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{SbCl}_3 \cdot p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ с т. пл. 117—118° (с разложением).

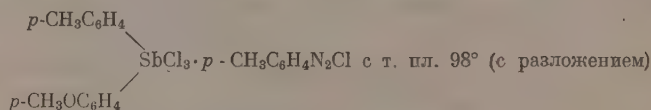
Найдено %: Sb 20,49
 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Sb}$. Вычислено %: Sb 20,10

При вливании спиртового раствора в 5%-ный раствор аммиака получено 1,7 г (45 % от теорет.) p -толил- p -хлорфенилстибиновой кислоты, которая идентифицирована в виде двойной соли



Найдено %: Sb 20,29; 20,16
 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Sb}$. Вычислено %: Sb 20,10

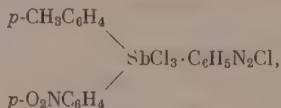
6. Взаимодействие $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$ с $(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$. К раствору 1 г (0,003 мол) p -толилдихлорстибина в 15 мл ацетона добавлено 2 г (0,006 мол) $(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$. Реакция идет при температуре кипения ацетона. В результате обычной обработки выделено 1 г исходной двойной соли $(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ и 0,4 г (32 % от теорет.) p -толил- p -анизилстибиновой кислоты, идентифицированной в виде двойной соли



Найдено %: Sb 20,98; 21,22
 $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OCl}_4\text{Sb}$. Вычислено %: Sb 20,95

7. Взаимодействие $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$ с $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$. К раствору 1,5 г (0,0052 мол) p -толилдихлорстибина в 30 мл ацетона при комнатной температуре постепенно добавлено 4 г (0,0096 мол) $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$. В результате обычной обработки из аммиачного раствора выделено 1,7 г

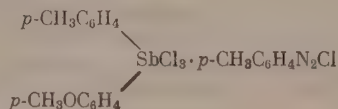
(87% от теорет.) *p*-толил-*p*-нитрофенилстибиновой кислоты, которая идентифицирована в виде двойной соли



с т. пл. 74—76° (с разложением)

Найдено %: Sb 21,28; 21,05
C₁₉H₁₆N₂O₂Cl₄Sb. Вычислено %: Sb 20,92

8. Взаимодействие *p*-CH₃C₆H₄SbJ₂ с *p*-CH₃C₆H₄N₂Cl·SbCl₃. К раствору 5 г (0,011 мол) *p*-толилдийодстибина в 50 мл ацетона добавлено 5 г (0,012 мол) *p*-CH₃OC₆H₄N₂Cl·SbCl₃. После прекращения выделения азота на холоду реакционная смесь нагревалась при 56° в течение 30 мин. Из аммиачного раствора в результате обычной обработки выделено 2,5 г (66% от теорет.) *p*-толил-*p*-анилстибиновой кислоты, идентифицированной в виде двойной соли



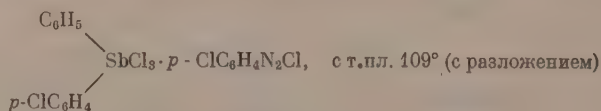
с т. пл. 99—100° (с разложением).

Найдено %: Sb 21,11; 20,94
C₂₁H₂₁ON₂Cl₄Sb. Вычислено %: Sb 20,95

9. Взаимодействие *p*-CH₃C₆H₄SbJ₂ с *p*-CH₃C₆H₄N₂Cl·SbCl₃. К раствору 6 г (0,013 мол) *p*-толилдийодстибина в 50 мл ацетона добавлено 5 г (0,013 мол) *p*-CH₃C₆H₄N₂Cl·SbCl₃. Реакция энергично протекает на холоду. В результате обычной обработки получено 3,1 г (84% от теорет.) ди-*p*-толилстибиновой кислоты, которая идентифицирована в виде двойной соли (*p*-CH₃C₆H₄)₂SbCl₃·*p*-CH₃C₆H₄N₂Cl с т. пл. 103—104° (с разложением)

Найдено %: Sb 21,49; 21,53
C₂₁H₂₁N₂Cl₄Sb. Вычислено %: Sb 21,55

10. Взаимодействие C₆H₅SbCl₂ с *p*-ClC₆H₄N₂Cl·SbCl₃. К раствору 3,5 г (0,013 мол) фенилдихлорстибина в 25 мл ацетона добавлено 6 г (0,015 мол) *p*-ClC₆H₄N₂Cl·SbCl₃. Реакция протекает энергично на холоду. В результате обычной обработки выделено 1,5 г (60% от теорет.) фенил-*p*-хлорфенилстибиновой кислоты, идентифицированной в виде двойной соли



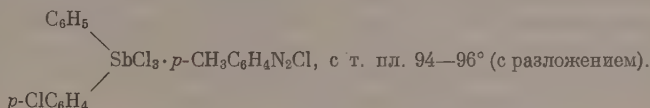
Найдено %: Sb 20,45; 20,55
C₁₈H₁₃N₂Cl₆Sb. Вычислено %: Sb 20,57

11. Получение *p*-ClC₆H₄SbJ₂. 10 г (0,04 мол) *p*-хлорфенилстибинооксида растворено в 30 мл ледяной уксусной кислоты; раствор профильтрован и к раствору добавлено 10 г (0,06 мол) йодистого калия. После полного растворения KJ прибавлена концентрированная HCl до прекращения вы-

деления желтых кристаллов *p*-хлорфенилдийодстибина. Выход 10 г (51% от теорет.); т. пл. 87—89°.

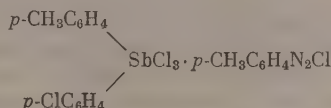
Найдено %: Sb 25,05; 24,91
 $C_6H_4Cl_2Sb$. Вычислено %: Sb 25,00

12. Взаимодействие $p-ClC_6H_4SbJ_2$ с $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$. К раствору 1,2 г (0,002 мол) *p*-хлорфенилдийодстибина в 20 мл ацетона добавлено 1,2 г (0,003 мол) $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$. После прекращения выделения азота реакционная смесь нагрета в течение 5 мин. при 56°. В результате обычной обработки выделено 0,8 г (95% от теорет.) фенил-*p*-хлорфенилстибиновой кислоты, идентифицированной в виде двойной соли



Найдено %: Sb 21,13; 21,45
 $C_{19}H_{16}N_2Cl_5Sb$. Вычислено %: Sb 21,38

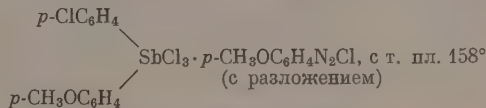
13. Взаимодействие $p-ClC_6H_4SbJ_2$ с $p-CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. К раствору 4 г (0,008 мол) *p*-хлорфенилдийодстибина в 30 мл ацетона добавлено 5 г (0,013 мол) $p-CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. После прекращения выделения азота на холоду реакционная смесь нагрета при 56° в течение 20 мин. Получено 2,5 г (85% от теорет.) *p*-толил-*p*-хлорфенилстибиновой кислоты, которая идентифицирована в виде двойной соли



с т. пл. 102° (с разложением).

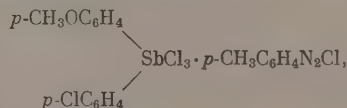
Найдено %: Sb 20,76; 20,62
 $C_{20}H_{18}N_2Cl_5Sb$. Вычислено %: Sb 20,80

14. Взаимодействие $p-ClC_6H_4SbJ_2$ с $p-CH_3OC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. К раствору 6 г (0,012 мол) *p*-хлорфенилдийодстибина в 50 мл ацетона добавлено 7 г (0,017 мол) $p-CH_3OC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. После прекращения выделения азота на холоду реакционная смесь нагревалась в течение 10 мин. при 56°. В результате обычной обработки выделено 0,4 г (9% от теорет.) двойной соли



Найдено %: Sb 19,83; 19,56
 $C_{20}H_{18}O_2N_2Cl_5Sb$. Вычислено %: Sb 19,72

Из аммиачного раствора получено 3,2 г (69% от теорет.) *p*-анизил-*p*-хлорфенилстибиновой кислоты, идентифицированной в виде двойной соли



с т. пл. 122—124° (с разложением)

Найдено %: Sb 20,30; 20,22
 $C_{20}H_{18}ON_2Cl_5Sb$. Вычислено %: Sb 20,25

15. Взаимодействие $p-ClC_6H_4SbJ_2$ с $p-ClC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. Из 6 г (0,012 мол) *p*-хлорфенилдийодстибина и 7 г (0,017 мол) $p-ClC_6H_4N_2Cl \cdot$

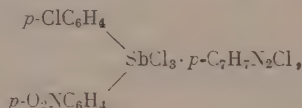
$\cdot\text{SbCl}_3$ в ацетоне на холоду получено 0,1 г двуххлористой три-*p*-хлорфенилсурьмы с т. пл. 190° . Литературные данные [14]: т. пл. 193° .

Найдено %: Sb 23,14; 23,12
 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_5\text{Sb}$. Вычислено %: Sb 23,07

При вливании спиртового раствора в аммиак получено 4 г (86% от теорет.) ди-*p*-хлорфенилстибиновой кислоты, которая идентифицирована в виде $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}_3 \cdot p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$, с т. пл. 101° (с разложением)

Найдено %: Sb 20,28; 20,04
 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}_5\text{Sb}$. Вычислено %: Sb 20,10

16. Взаимодействие $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SbJ}_2$ с $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{SbCl}_3$. Из 4,6 г (0,009 моль) *p*-хлорфенилдиiodстибина и 4,6 г (0,011 моль) $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ в 30 мл ацетона в условиях предыдущего опыта получено 4 г *p*-хлорфенил-*p*-нитрофенилстибиновой кислоты, загрязненной смолами. Кислота идентифицирована в виде двойной соли



с т. пл. $103\text{--}104^\circ$ (с разложением).

Найдено %: Sb 19,90; 19,78
 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_5\text{Sb}$. Вычислено %: Sb 19,75

17. Взаимодействие $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCCCCCH}_3$ с $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{CCCCCH}_3$. а) К раствору 3 г (0,009 моль) дифенилстибинацетата в 75 мл ацетона добавлено 1,5 г (0,009 моль) фенилдиазоацетата. Реакция идет при комнатной температуре, но для ее завершения реакционная смесь нагрета до 56° в течение 5 мин. При стоянии реакционной массы в течение суток в закрытой колбе выпадает уксуснокислая трифенилсурьма; 0,9 г. При отгонке растворителя выделено дополнительно 0,45 г того же вещества. После двух перекристаллизаций из ледяной уксусной кислоты вещество имеет т. пл. $204\text{--}205^\circ$.

Найдено %: C 52,92; 52,86; H 4,41; 4,41
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{OCOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$. Вычислено %: C 52,81; H 4,91

Суммарный выход 1,35 г (26% от теорет.). Уксуснокислая трифенилсурьма обработкой спиртовой HCl переведена в двуххлористую трифенилсурьму с т. пл. $142\text{--}143^\circ$. Литературные данные [2]: т. пл. 143° .

б) К раствору 1 г (0,003 моль) дифенилстибинацетата в 25 мл ацетона, нагретому до кипения, постепенно добавлено 1 г (0,006 моль) фенилдиазоацетата. Растворитель испарен, оставшаяся густая масса обработана небольшим количеством спиртовой HCl. Осадок отфильтрован, растворен в минимальном количестве хлороформа. Раствор профильтрован, к фильтру добавлен спирт. Выделено 0,5 г двуххлористой трифенилсурьмы (40% от теорет.) с т. пл. $142\text{--}143^\circ$. Литературные данные [2]: т. пл. 143° .

18. Взаимодействие $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SbSCCH}_3$ с $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{OCCCH}_3$. К раствору 3 г (0,0083 моль) ди-*p*-толилстибинацетата в 75 мл ацетона прибавлено 3 г (0,017 моль) *p*-толилдиазоацетата. Для начала реакции реакционная масса нагрета до кипения, после чего реакция протекает с саморазогреванием и заканчивается через 15–20 мин. В результате обычной обработки из спирта выделен осадок $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Sb}(\text{OH})(\text{OCOCCH}_3)$. Выход 2,6 г (59% от теорет.). После двух перекристаллизаций из ледяной уксусной кислоты — т. пл. $166\text{--}167^\circ$. Литературные данные [15]: т. пл. $168\text{--}169^\circ$; [16]: т. пл. 165° .

Найдено %: Sb 26,01; 26,17
 $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{Sb}$. Вычислено %: Sb 25,84

19. Получение $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$. 5,6 г *o*-хлорфенилстибиноксида, полученного по методу двойных диазониевых солей [2], растерто с 6 мл концентрированной HCl. Полученные кристаллы ди-(*o*-хлорфенил)хлорстибина * перекристаллизованы из ледяной уксусной кислоты; т. пл. 94—95°.

Найдено %: C 38,11; 38,00; H 2,47; 2,30
 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{Sb}$. Вычислено %: C 37,89; H 2,12

20. Взаимодействие $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$ с $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$. К раствору 2,5 г (0,0065 мол) ди-(*o*-хлорфенил)хлорстибина в 40 мл ацетона прибавлено 4 г (0,01 мол) $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$. Реакция протекает с саморазогреванием и заканчивается через 30—35 мин. После отгонки растворителя и обычной обработки из спирта выделена двуххлористая три-*o*-хлорфенилсурьма. Выход 2,5 г (73% от теорет.). После перекристаллизации из ацетона т. пл. 204—205°. Литературные данные [9]: т. пл. 205—206°. Смешанная проба плавления с заведомой $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$ депрессии не дает.

21. Взаимодействие $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$ с $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$. Из 3,8 г (0,01 мол) ди-(*o*-хлорфенил) хлорстибина и 6 г (0,0147 мол) $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ в 50 мл ацетона в условиях предыдущего опыта получено 2,4 г (45% от теорет.) двуххлористой *p*-нитрофенил-ди(*o*-хлорфенил)сурьмы. Вещество перекристаллизовано из бензола; т. пл. 202°.

Найдено %: C 40,06; H 2,35; 2,25; N 2,93; 2,96
 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Sb}$. Вычислено %: C 40,19; H 2,25 N 2,60

22. Взаимодействие $(o\text{-C}_2\text{H}_5\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$ с $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl})_2\text{ZnCl}_2$. К раствору 5 г (0,0125 мол) ди-(*o*-фенетил)хлорстибина ** в 80 мл ацетона при комнатной температуре присыпано 4 г (0,008 мол) $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl})_2\text{ZnCl}_2$. В результате обычной обработки из спирта выделена двуххлористая *o*-хлорфенил-ди-(*o*-фенетил)сурьма. Выход 5,1 г (74% от теорет.); т. пл. 188—189°. После перекристаллизации из смеси хлороформа и спирта — т. пл. 189—190°.

Найдено %: C 48,76; 48,53; H 4,42; 4,31
 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Sb}$. Вычислено %: C 48,34; H 4,24

23. Взаимодействие $(o\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$ с $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$. К раствору 4,5 г (0,011 мол) ди-(*o*-фенетил)хлорстибина в 75 мл ацетона при комнатной температуре прибавлено постепенно 10,5 г (0,025 мол) $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$. Реакция протекает с сильным саморазогреванием. В процессе реакции выпадает двуххлористая ди-(*o*-фенетил)-*p*-нитрофенилсурьма, которая по окончании реакции отфильтрована, промыта 5*N* HCl. Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в хлороформе, умеренно — в холодном ацетоне и бензоле, плохо — в спирте; т. пл. 230°; выход 1 г.

Найдено %: C 47,35; 47,13; H 3,91; 3,69; N 2,69; 2,75
 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{NCl}_3\text{Sb}$. Вычислено %: C 47,42; H 3,93; N 2,51

После отгонки растворителя и обычной обработки выделено еще 4,2 г двуххлористой ди-(*o*-фенетил)-*p*-нитрофенилсурьмы с т. пл. 227—228°. Сме-

* *o*-Хлорфенилдихлорстибин в условиях реакции претерпевает диспропорционирование, в результате чего образуется $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$, а не $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$, как следовало ожидать.

** $(o\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$ получен по методу двойных диазониевых солей [2]; т. пл. 107—108°.

Найдено %: C 47,98; 47,97; H 4,70; 4,70
 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{ClSb}$. Вычислено %: C 48,08; H 4,54.

Ранее [2] это соединение было принято за $o\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$.

шанная проба плавления с веществом, выделенным ранее, депрессии не дает.

Найдено $\%$: С 47,32; 47,64; Н 4,07; 4,04; N 2,77; 2,74
 $C_{22}H_{22}O_4NCl_2Sb$. Вычислено $\%$: С 47,42; Н 3,93; N 2,51

Суммарный выход двуххлористой ди-(*o*-фенетил)-*p*-нитрофенилсурьмы 5,2 г (82% от теорет.).

ВЫВОДЫ

1. Изучено арилирование сурьмяноорганических соединений типов $ArSbX_2$ и Ar_2SbX при помощи диазосоединений.

2. Наиболее удобным методом получения соединений типа $ArAr'SbX_2$ является взаимодействие аридийодстибинов с двойными диазониевыми солями треххлористой сурьмы.

3. Разработан метод синтеза соединений типа $Ar_2Ar'SbX_2$ путем взаимодействия Ar_2SbX с диазоацетатами или двойными диазониевыми солями хлоридов металлов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26.III.1957

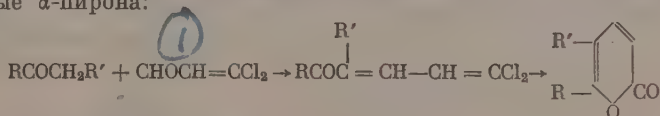
ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Реутов и О. А. Птицына, Докл. АН СССР 79, 819 (1951).
2. А. Н. Несмеянов и К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 6, 416 (1944).
3. О. А. Реутов и О. А. Птицына, Докл. АН СССР 89, 877 (1953).
4. H. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 421, 235 (1920).
5. А. Б. Брукер, Ж. общ. химии 6, 1823 (1936).
6. Ch. Gibson, R. Kingam, Англ. пат. 569037, 1945; Chem. Abstrs, 42, 217 (1948).
7. J. G. M. Campbell, J. Chem. Soc. 1950, 3109.
8. О. А. Реутов и А. Марковская, Докл. АН СССР 99, 543 (1954).
9. О. А. Реутов, Докл. АН СССР 87, 991 (1952).
10. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов и О. А. Птицына, Докл. АН СССР 91, 1341 (1953).
11. О. А. Реутов и В. В. Кондратьева, Ж. общ. химии 24, 1259 (1954).
12. F. Blicke, U. Oakdale, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1198 (1933).
13. А. Б. Брукер и Е. С. Махлис, Ж. общ. химии 7, 1880 (1937).
14. F. B. Makin, W. A. Waters, J. Chem. Soc. 1938, 844.
15. L. Kaufman, Герм. пат. 360973; Chem. abstrs. 18, 841 (1924).
16. A. Michaelis, U. Genzken, Liebigs Ann. chem. 242, 164 (1887).

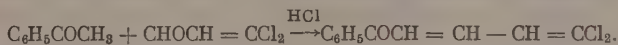
Л. И. ЗАХАРКИН и Л. П. СОРОКИНА

КОНДЕНСАЦИЯ β , β -ДИХЛОРАКРОЛЕИНА С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ В ПРОИЗВОДНЫЕ α -ПИРОНА

β , β -Дихлоракролеин $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, ставший в последнее время легко доступным веществом [1], представляет ряд возможностей для синтеза соединений, содержащих $\text{CCl}_2=\text{CH}$ -группу. В настоящей работе мы изучили конденсацию β , β -дихлоракролеина с некоторыми карбонильными соединениями, приводящую к получению дихлордиеновых кетонов, и исследовали возможность циклизации этих последних в производные α -пирона:

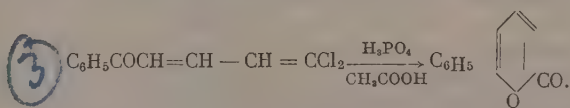


С жирноароматическими кетонами реакция с β , β -дихлоракролеином проходит легко в присутствии хлористого водорода. Так, ацетофенон с β , β -дихлоракролеином дает 1,1-дихлор-5-фенил-1,3-пентадиен-5-он:

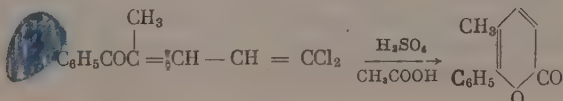


Аналогичным образом реагируют *p*-хлорацетофенон, *p*-оксиацетофенон, пропиофенон и н. бутирофенон.

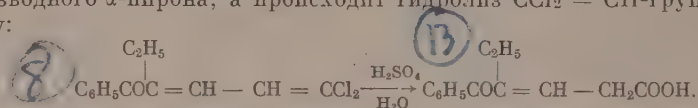
Применение в этой реакции оснований в качестве катализаторов даже таких слабых, как ацетат калия, исключается, так как в этом случае происходит отщепление хлористого водорода от β , β -дихлоракролеина. При нагревании 1,1-дихлор-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии небольшого количества серной кислоты или, что лучше, фосфорной кислоты происходит выделение хлористого водорода и образование с хорошим выходом 6-фенилпирона-(2):



При нагревании в растворе концентрированной серной кислоты выход 6-фенилпирона-(2) значительно меньше из-за осмоления и, видимо, сульфирования фенильного кольца. Подобным образом легко превращаются в соответствующие производные α -пирона 1,1-дихлор-5-(*p*-хлорфенил)-1,3-пентадиен-5-он и 1,1-дихлор-5-(*p*-оксифенил)-1,3-пентадиен-5-он. Образование 5-метил-6-фенилпирона-(2) из 1,1-дихлор-4-метил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она проходит значительно труднее и только в присутствии серной кислоты:

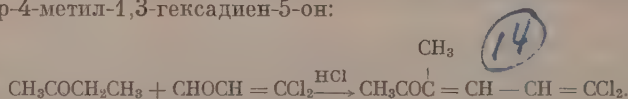


Продукт конденсации β , β -дихлоракролеина с п. бутирофеноном ведет себя отлично от указанных выше дихлорпентадиенопов. Являясь жидким веществом, он при нагревании в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии серной кислоты не образует производного α -пирона, а превращается в кристаллическое соединение с т. пл. $68-69^\circ$ того же состава, что исходный 1,1-дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-он. Оба соединения, жидкое и кристаллическое, образуют 2,4-динитрофенилгидразоны, которые имеют различные температуры плавления и показывают депрессию температуры плавления смешанной пробы. Можно предположить, что оба соединения являются цис-транс-изомерами и при нагревании в кислой среде происходит изомеризация жидкого изомера в кристаллический. При нагревании жидкого изомера в растворе концентрированной серной кислоты также не наблюдается образование производного α -пирона, а происходит гидролиз $\text{CCl}_2 = \text{CH}$ -группы в кислоту:



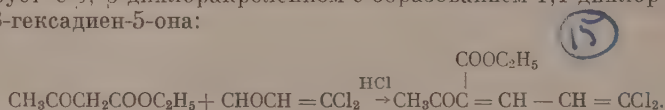
При реакции ацетона с β , β -дихлоракролеином в присутствии различных катализаторов не удалось получить продукта конденсации, так как образовывались только смолы.

При конденсации метилэтилкетона с β , β -дихлоракролеином в присутствии хлористого водорода получен с небольшим выходом, по-видимому, 1,1-дихлор-4-метил-1,3-гексадиен-5-он:

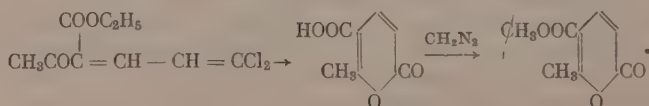


1,1-Дихлор-4-метил-1,3-гексадиен-5-он не мог быть превращен в производное α -пирона, так как нагревание в кислых средах приводит к быстрому осмолению.

Ацетоуксусный эфир в присутствии сухого хлористого водорода гладко реагирует с β , β -дихлоракролеином с образованием 1,1-дихлор-4-карбэтоксигексадиен-5-она:

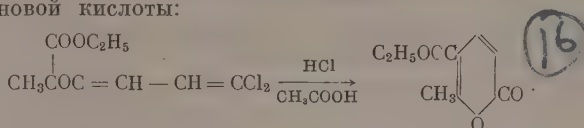


Это соединение является весьма неустойчивым к нагреванию и может быть перегнано только в глубоком вакууме. При непродолжительном нагревании на водяной бане это соединение превращается в продукты, не перегоняющиеся в вакууме без разложения. При действии 2,4-динитрофенилгидразина легко образует 2,4-динитрофенилгидразон. При стоянии в течение нескольких суток 1,1-дихлор-4-карбэтоксигексадиен-5-он частично превращается с выделением хлористого водорода в кристаллическое вещество состава $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$. Это соединение оказалось 6-метилкумалиновой кислотой, строение которой было доказано превращением в известный метиловый эфир 6-метилкумалиновой кислоты:



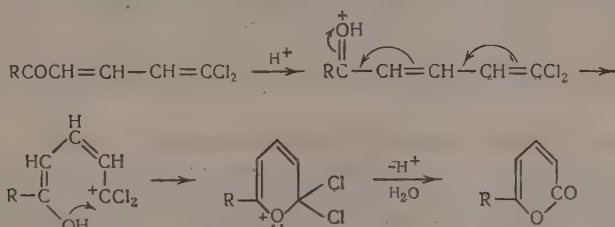
Образование 6-метилкумалиновой кислоты можно представить таким образом, что в присутствии влаги происходит первоначально циклизация дихлорпентадиеновой системы в производное α -пирона и последующий гидролиз сложной эфирной группы.

Нагревание 1,1-дихлор-4-карбэтокси-1,3-гексадиен-5-она в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии небольшого количества соляной кислоты приводит к образованию с небольшим выходом соединения состава $C_9H_{10}O_4$, которое, по-видимому, является этиловым эфиром 6-метилкумалиновой кислоты:



β,β -Дихлоракролеин в отличие от α,β,β -трихлоракролеина [2] реагирует с димедоном обычным образом, т. е. одна молекула альдегида на две молекулы димедона.

Относительно механизма циклизации дихлорпентадиеновой системы в α -пироновую систему можно высказать следующие соображения. Можно предположить, что первоначально в кислой среде происходит гидролиз дихлорвинильной группы в карбоксильную с последующей циклизацией образовавшейся кетокислоты. В этом случае при гидролизе происходит присоединение протона к $\text{CCl}_2=\text{CH}$ -группе, однако более вероятным будет предположение, что протон присоединяется к концу сопряженной системы, т. е. к карбонильному кислороду, и тогда процесс циклизации можно представить следующим образом:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1-Дихлор-5-фенил-1,3-пентадиен-5-он. Смесь 10 г β,β -дихлоракролеина и 11,5 г ацетофенона насыщена сухим хлористым водородом в течение 1 часа при охлаждении ледяной водой и оставлена на ночь. На следующий день вся реакционная смесь закристаллизовалась. Кристаллы отфильтрованы от небольшого остатка жидкости и перекристаллизованы из спирта. Получено 13,7 г (76% от теорет.) 1,1-дихлор-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она с т. пл. 76—77°.

Найдено %: C 58,22; 58,08; H 3,57; 3,32; Cl 31,06; 29,64
 $C_{11}H_8Cl_2O$. Вычислено %: C 58,19; H 3,55; Cl 31,23

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 215—215,5° (из уксусной кислоты).

Найдено %: N 13,82; 13,96
 $C_{17}H_{12}N_4Cl_2O_4$. Вычислено %: N 13,69

При бромировании 1,1-дихлор-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она присоединяется 1 молекула брома с образованием дибромидов состава $C_{11}H_8Br_2Cl_2O$.

Найдено %: C 34,14; 34,35; H 2,12; 2,16
 $C_{11}H_8Br_2Cl_2O$. Вычислено %: C 34,12; H 2,06

1,1-Дихлор-5-(*p*-хлорфенил)-1,3-пентадиен-5-он. Смесь 10 г β,β -дихлоракролеина и 13,5 г *p*-хлорфенилацетона насыщена сухим хлористым водородом в течение 1 часа при охлаждении ледяной водой. В процессе насыщения реакционная смесь полностью закристаллизовалась. Продукт

реакции перекристаллизован из спирта. Получено 15,5 г (75% от теорет.) 1,1-дихлор-5-(*p*-хлорфенил)-1,3-пентадиен-(5)-она с т. пл. 122°.

Найдено %: C 50,88; H 2,86; Cl 40,42
 $C_{11}H_7Cl_3O$. Вычислено %: C 50,49; H 2,67; Cl 40,71

1,1-Дихлор-5-(*p*-оксифенил)-1,3-пентадиен-5-он. Смесь 5,3 г β,β -дихлоракролеина и 6 г *p*-оксиацетофенона в 35 мл ледяной уксусной кислоты насыщена сухим хлористым водородом в течение 1 часа при охлаждении ледяной водой. Через трое суток небольшой остаток *p*-оксиацетофенона отфильтрован, а уксуснокислый раствор вылит в воду. Выделившийся осадок отфильтрован. Получено 8,3 г (80% от теорет.) неочищенного продукта реакции. После многократных кристаллизаций из водного спирта (с активированным углем) 1,1-дихлор-5-параоксифенил-1,3-пентадиен-5-он плавится при 156—157°.

Найдено %: C 54,37; 54,57; H 3,37; 3,39; Cl 28,90
 $C_{11}H_8Cl_2O_2$. Вычислено %: C 54,34; H 3,29; Cl 29,20

1,1-Дихлор-4-метил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-он. Смесь 13,8 г β,β -дихлоракролеина и 16,5 г пропиофенона насыщена сухим хлористым водородом в течение 1 часа 20 мин. при охлаждении ледяной водой. Через несколько часов реакционная смесь полностью закристаллизовалась. Продукт реакции перекристаллизован из спирта. Получено 20,7 г (77% от теорет.) 1,1-дихлор-4-метил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она с т. пл. 82—83°.

Найдено %: C 59,76; 59,91; H 4,33; 4,43; Cl 29,30; 29,28
 $C_{12}H_{10}Cl_2O$. Вычислено %: C 59,76; H 4,14; Cl 29,44

1,1-Дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-он. Смесь 10 г β,β -дихлоракролеина и 14,1 г бутирофенона насыщена сухим хлористым водородом в течение 1,5 час. при охлаждении ледяной водой и оставлена на 48 час. Затем реакционная смесь вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано хлороформом. Хлороформенный раствор промыт содой и водой, высушен над хлористым кальцием. После отгонки хлороформа продукт реакции перегнан в вакууме. Получено 16,1 г (78% от теорет.) 1,1-дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-(5)-она с т. кип. 144—145° (2 мм); n_D^{20} 1,5958; d_4^{20} 1,2088.

Найдено %: C 61,52; 61,43; H 4,54; 4,73; Cl 27,14; 27,30
 $C_{13}H_{12}Cl_2O$. Вычислено %: C 61,19; H 4,70; Cl 27,83

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 146—148° (из спирта).

Найдено %: N 12,54; 12,52
 $C_{13}H_{16}N_4Cl_2O_4$. Вычислено %: N 12,86

После 2-месячного стояния 1,1-дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она выделился твердый кристаллический продукт с т. пл. 181—182° (из спирта), содержащий C 67,33; 67,27; H 5,49; 5,46; Cl 15,15; 15,33%.

6-Фенилпирон-(2). 4 г 1,1-дихлор-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она кипятись в течение 5 час. в 15 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл 94%-ной серной кислоты. Затем реакционная смесь вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано хлороформом. Хлороформенный раствор промыт содой и водой и высушен над хлористым кальцием. Оставшееся после отгонки хлороформа масло через некоторое время закристаллизовалось. Получено 1,7 г (57% от теорет.) 6-фенилпирона. После кристаллизации из петroleйного эфира т. пл. 67°. Литературные данные [3]: т. пл. 68°.

Найдено %: C 77,19; 77,27; H 4,68; 4,62
 $C_{11}H_8O_2$. Вычислено %: C 76,73; H 4,67

4 г 1,1-дихлор-5-фенил-1,1-пентадиен-5-она кипятятся в течение 17 час. в 15 мл ледяной уксусной кислоты с 1 мл фосфорной кислоты. Затем реакционная смесь обработана как указано выше. Получено 2,1 г (70% от теорет.) 6-фенилпирона-(2).

При проведении реакции в концентрированной серной кислоте, а также при добавлении в уксусную кислоту концентрированной хлорной кислоты происходит сильное осмоление, выходы 6-фенилпирона значительно ниже.

6-(*p*-хлорфенил)-пирон-(2). 4 г 1,1-дихлор-5-(*p*-хлорфенил)-1,3-пентадиен-5-она кипятятся в течение 16 час. в 20 мл ледяной уксусной кислоты с 1 мл 94%-ной серной кислоты. Затем реакционная смесь вылита в воду, выделившийся кристаллический осадок отфильтрован. Получено 2,3 г (75% от теорет.) неочищенного 6-(*p*-хлорфенил)-пирона-(2), который был очищен растворением в эфире с последующей отгонкой эфира и кристаллизацией из петролейного эфира; т. пл. 93—94°.

Найдено %: С 63,71; 63,71; Н 3,32; 3,49; Cl 17,08
 $C_{11}H_7ClO_2$. Вычислено %: С 63,94; Н 3,38; Cl 17,18

4 г 1,1-дихлор-5-(*p*-хлорфенил)-1,3-пентадиен-5-она кипятятся в течение 16 час. в 15 мл ледяной уксусной кислоты с 1 мл 88%-ной фосфорной кислоты. Получено 3,2 г (100% от теорет.) 6-(*p*-хлорфенил)-пирона-(2).

6-(*p*-оксифенил)-пирон-(2). 3,6 г 1,1-дихлор-5 (*p*-оксифенил)-1,3-пентадиен-5-она кипятятся в течение 20 час. в 15 мл ледяной уксусной кислоты с 2 мл 88%-ной фосфорной кислоты. Затем реакционная смесь вылита в воду, выделившийся осадок отфильтрован. Получено неочищенного продукта реакции 3,1 г. После нескольких кристаллизаций из воды т. пл. 222—223°.

Найдено %: С 70,12; 69,93; Н 4,28; 4,30
 $C_{11}H_8O_3$. Вычислено %: С 70,22; Н 4,25

5-Метил-6-фенилпирон-(2). 4 г 1,1-дихлор-4-метил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она кипятятся в течение 24 час. в 15 мл ледяной уксусной кислоты с 1,5 мл 94%-ной серной кислоты. Реакционная смесь вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано хлороформом. Хлороформенный раствор промыт содой и водой, высушен над хлористым кальцием. После отгонки хлороформа остаток перегнан в вакууме. Получено 2,4 г масла с т. кип. 135—136° (2 мм). На следующий день масло начало кристаллизоваться. Кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из спирта. Температура плавления 5-метил-6-фенилпирона-(2) 98—99°.

Найдено %: С 77,54; 77,36; Н 5,47; 5,46
 $C_{12}H_{10}O_2$. Вычислено %: С 77,43; Н 5,37

4 г жидкого 1,1-дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она кипятятся в течение 28 час. в 15 мл ледяной уксусной кислоты с 2 мл 94%-ной серной кислоты. Реакционную смесь вылили в воду, выделившееся масло проэкстрагировали хлороформом. Хлороформенный раствор промыли содой и водой, высушили над хлористым кальцием. После отгонки хлороформа масло закристаллизовалось. Получено 2,9 г кристаллического 1,1-дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она с т. пл. 68—69° (из спирта).

Найдено %: С 61,44; 61,65; Н 4,69; 4,85; Cl 28,04; 27,92
 $C_{13}H_{12}Cl_2O$. Вычислено %: С 61,19; Н 4,70; Cl 27,83

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 177—177,5° (из уксусной кислоты).

Найдено %: Н 12,66; 12,51
 $C_{19}H_{16}N_4Cl_2O_4$. Вычислено %: Н 12,86

Смешанная проба с 2,4-динитрофенилгидразоном жидкого 1,1-дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она плавится при 130—135°.

4-Бензоилгексен-3-овая кислота. 10 г жидкого 1,1-дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она нагреты в течение 12 час. при 110—120° в 10 мл 94%-ной серной кислоты. Реакционная смесь вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано хлороформом. Хлороформенный раствор промыт раствором щелочи, щелочной раствор подкислен, выделившееся масло проэкстрагировано хлороформом. Хлороформенные растворы, нейтральный и кислый, высушены над хлористым кальцием. После отгонки хлороформа нейтральные продукты реакции не обнаружены. После отгонки хлороформа из кислого хлороформенного раствора с небольшим выходом получена 4-бензоилгексен-3-овая кислота с т. кип. 190—191° (2 мм).

Найдено %: C 71,55; 71,66; H 6,46; 6,47
 $C_{13}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 71,57; H 6,41

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 142,5—143,5° (из уксусной кислоты).

1,1-Дихлор-4-метил-1,3-гексадиен-5-он. Смесь 10 г β, β-дихлоракролеина и 7,1 г метилэтилкетона насыщена сухим хлористым водородом в течение 20 мин. при охлаждении ледяной водой и оставлена на ночь. На следующий день реакционная смесь вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано хлороформом. Хлороформенный раствор промыт содой и водой, высушен над хлористым кальцием. После отгонки хлороформа продукт реакции перегнан в вакууме. Получено 4 г (30% от теорет.) 1,1-дихлор-4-метил-1,3-гексадиен-5-она с т. кип. 77—78° (3 мм), т. пл. 24,5—25,5° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 46,90; 46,99; H 4,44; 4,43; Cl 39,41
 $C_7H_8Cl_2O$. Вычислено %: C 46,94; H 4,46; Cl 39,64

При кипячении 1,1-дихлор-4-метил-1,3-гексадиен-5-она в ледяной уксусной кислоте и при нагревании до 70° в присутствии 94%-ной серной кислоты выделен исходный 1,1-дихлор-4-метил-1,3-гексадиен-5-он со значительным осмолением.

1,1-Дихлор-4-карбэтокси-1,3-гексадиен-5-он. Смесь 10 г β, β-дихлоракролеина и 9,4 г ацетоуксусного эфира насыщена сухим хлористым водородом в течение 1,5 час. при охлаждении ледяной водой и оставлена на ночь. На следующий день реакционная смесь вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано эфиром. Эфирный раствор промыт содой и водой, высушен над хлористым кальцием. После отгонки эфира получено 15,9 г (87% от теорет.) неперегнанного продукта реакции. Продукт реакции перегнан в высоком вакууме: n_D^{20} 1,5381; d_4^{20} 1,2520.

Найдено %: C 45,48; 45,41; H 4,30; 4,22; Cl 30,26; 30,16
 $C_9H_{10}Cl_2O_3$. Вычислено %: C 45,59; H 4,21; Cl 29,98

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 153—154° (из уксусной кислоты).

Найдено %: C 43,17; 43,24; H 3,35; 3,49; N 13,45; 13,47
 $C_{15}H_{14}N_4Cl_2O_6$. Вычислено %: C 43,18; H 3,38; N 13,42

При трехнедельном стоянии 1,1-дихлор-4-карбэтокси-1,3-гексадиен-5-она выделена кристаллическая 6-метилкумалиновая кислота с т. пл. 182,5° (из бензола).

Найдено %: C 54,43; 54,34; H 3,98; 4,06
 $C_7H_6O_4$. Вычислено %: C 54,54; H 3,90

Для доказательства строения 6-метилкумалиновой кислоты действием на нее diaзoметана получен ее метиловый эфир с т. пл. 84° (из петролейного эфира), смешанная проба которого с метиловым эфиром 6-метилкумалиновой кислоты, синтезированным из метилового эфира кумалиновой кислоты [4], не дает депрессии температуры плавления.

Этиловый эфир 6-метилкумалиновой кислоты. 22 г 1,1-дихлор-4-карб-этокси-1,3-гексадиен-5-она в 50 мл ледяной уксусной кислоты с 1,5 мл концентрированный HCl кипятятся в течение 7 час. После охлаждения реакционная смесь вылита в воду, проэкстрагирована эфиром. Эфирный раствор промыт содой и водой, высушен над хлористым кальцием. После отгонки эфира продукт реакции перегнан в вакууме. Получено 4 г (25% от теорет.) этилового эфира 6-метилкумалиновой кислоты с т. кип. 114—115° (2 мм); n_D^{20} 1,5197; d_4^{20} 1,1973; найдено M 177,2 (криоскопически в бензоле) вычислено M 182,1.

Найдено %: C 59,28; 59,15; H 5,84; 5,78
 $C_{16}H_{10}O_4$. Вычислено %: C 59,34; H 5,47

Конденсация β, β -дихлоракролеина с димедовом. 0,9 г дихлоракролеина и 2 г димедона в 100 мл 50%-ного этилового спирта нагреты в течение 1 часа на водяной бане при 70—80°. Во время нагревания начал выпадать кристаллический осадок. После 2-дневного стояния выпавшие кристаллы отфильтрованы. Получено 1,6 г (60% от теорет.) продукта реакции, который не растворяется в щелочи, проба с $FeCl_3$ отрицательная; т. пл. 158—159° (из водного спирта).

Найдено %: C 61,72; H 6,05
 $C_{18}H_{22}Cl_2O_3$. Вычислено %: C 61,77; H 6,00

При конденсации β, β -дихлоракролеина с дигидрорезорцином получен аналогичный продукт конденсации с т. пл. 203,5—204° (из водного спирта).

Найдено %: C 57,13; 57,28; H 4,29; 4,58; Cl 22,27; 22,25
 $C_{15}H_{14}Cl_2O_3$. Вычислено %: C 57,51; H 4,50; Cl 22,66

ВЫВОДЫ

1. Изучена конденсация β, β -дихлоракролеина с некоторыми кетонами, приводящая к замещенным 1,1-дихлор-1,3-пентадиен-5-онам.
2. В кислой среде замещенные 1,1-дихлор-1,3-пентадиен-5-оны циклизуются в производные α -пирона.

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР

Поступило
 5.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Докл. АН СССР 99, 781 (1954).
2. A. Roedig, E. Degener, Ber. 86, 1469 (1953).
3. G. Ciamician, P. Silber, Ber. 27, 841.
4. J. Fried, R. E. Elderfield, J. org. chem. 6, 581 (1941).

Л. Г. МАКАРОВА, М. К. МАТВЕЕВА и Е. А. ГРИБЧЕНКО

РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОФТОРИДОВ АРИЛДИАЗОНИЕВ В НИТРОБЕНЗОЛЕ

В предыдущих работах гетеролитический характер распада борофторида фенилдиазония [1] и фторсиликата фенилдиазония [2] был доказан в реакции ориентированного замещения в бензольном ядре. Было показано, что в отличие от арилрадикалов, атакующих главным образом орто- и пара-положения к любому заместителю в бензольном ядре (см., например, [3—6]), фенил, генерируемый при разложении названных диазониевых солей в монозамещенном бензоле, содержащем ориентант второго рода, в частности нитрогруппу, вступает в нитробензол в мета-положение. Образующийся при этом метанитробифенил выделялся из реакционной смеси разгонкой и кристаллизацией.

В настоящей работе исследовано разложение в нитробензоле борофторидов арилдиазониев с арилами — фенилом, паратолилом, параклорфенилом, параметоксифенилом, ортокарбометоксифенилом, паракарбэтоксифенилом, ортонитрофенилом и ортохлорфенилом. Кроме прямого выделения продуктов реакции разгонкой и кристаллизацией соотношение могущих образоваться в реакционной смеси продуктов замещения бензольного ядра — орто-, мета- и пара-изомеров — определялось также методом оптического анализа. В первых шести исследованных случаях арил, образующийся при разложении арилдиазонийборофторидов в нитробензоле, в соответствии с ожидаемым, вступал в ядро нитробензола исключительно в мета-положение к нитрогруппе. Из трех возможных изомеров (— орто-, мета- и пара-) нами был выделен только один изомер — соответствующий метанитробиарил.

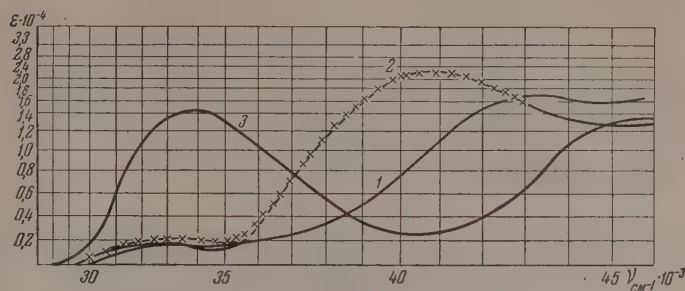
Оптический анализ состава сырых, отделенных от легких фракций, смесей продуктов взаимодействия с нитробензолом перечисленных арилдиазонийборофторидов, методом ультрафиолетовой спектроскопии, также подтверждает наличие в этих смесях только мета-изомеров. На фиг. 1—6 приведены кривые спектров поглощения растворов в изооктане неочищенных продуктов реакций и соответствующих изомерных нитробиарилов (фиг. 1—4, толщина слоя раствора 0,1 см, фиг. 5 и 6 — толщина слоя 0,4 см). Кривые поглощения исследуемых веществ были получены * на спектрофотометре СФ-4 конструкции В. И. Дианова-Клокова.

Как видно из фиг. 1—6, кривые спектров поглощения продуктов реакций практически совпадают с кривыми спектров поглощения соответствующих метанитробиарилов, что исключает необходимость давать обычно производимые на основании оптических измерений расчеты процентного содержания орто-, мета-, пара-изомеров в реакционной смеси.

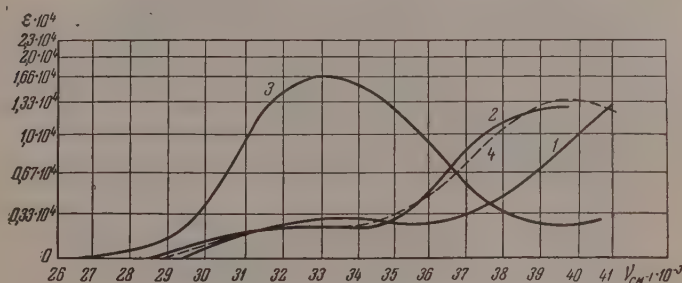
Выходы метанитробиарилов, образующихся в изученных нами реакциях разложения арилдиазонийборофторидов в нитробензоле, невелики. Одновременно в результате самопроизвольного термического разложения борофторида арилдиазония по реакции Бальца и Шимана всегда образуется фтористый арил. Разложение арилдиазонийборофторидов в нитро-

* За производство оптических измерений авторы выражают глубокую признательность И. В. Обреимову и И. Качуровой.

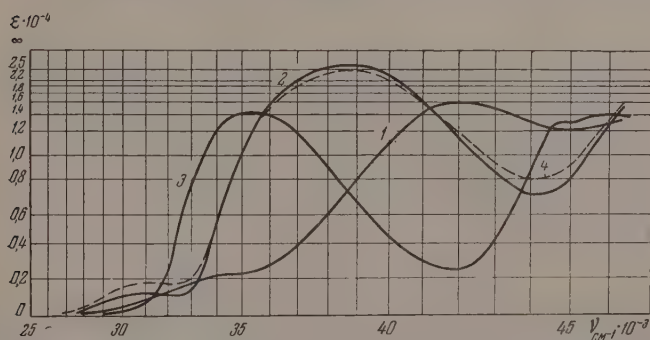
бензоле сопровождается также образованием значительных количеств черной смолы, частично растворимой в щелочи и содержащей наряду с органическими бор и фтор. Несмотря на незначительные выходы и наличие



Фиг. 1. Кривые спектров поглощения растворов в изооктано: 1—2-нитродифенила (концентрация $3 \cdot 10^{-4}$ мол/л); 2—3-нитродифенила ($3 \cdot 10^{-4}$ мол/л); 3—4-нитродифенила ($3 \cdot 10^{-4}$ мол/л); ×—продукта разложения борофторида фенилдиазония в нитробензоле (0,06 г/л)



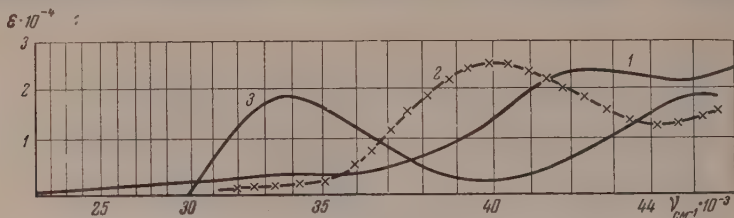
Фиг. 2. Кривые спектров поглощения растворов в изооктано: 1—4-метил-2'-нитродифенила (концентрация $3 \cdot 10^{-3}$ мол/л); 2—4-метил-3'-нитродифенила ($3 \cdot 10^{-3}$ мол/л); 3—4-метил-4'-нитродифенила ($5 \cdot 10^{-4}$ мол/л); 4—продукта разложения борофторида паратолилдиазония в нитробензоле ($6 \cdot 10^{-4}$ г/л)



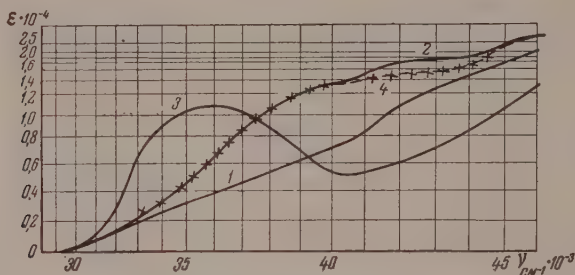
Фиг. 3. Кривые спектров поглощения растворов в изооктано: 1—4-метокси-2'-нитродифенила (концентрация $3 \cdot 10^{-4}$ мол/л); 2—4-метокси-3'-нитродифенила ($3 \cdot 10^{-4}$ мол/л); 3—4-метокси-4'-нитродифенила ($3 \cdot 10^{-4}$ мол/л); 4—продукта разложения борофторида параметоксифенилдиазония в нитробензоле (0,069 г/л)

этих, являющихся для нас побочными, направлений реакций образования фторарила и смолы — общая картина интересующего нас направления реакции проявляется достаточно ясно. Арилы: фенил, паратолил, пара-

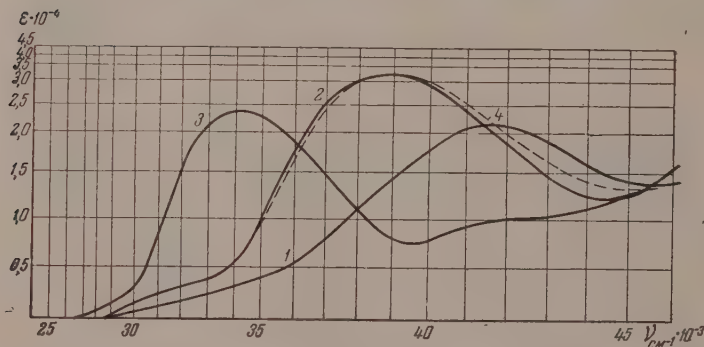
хлорфенил, параметоксифенил, паракарбэтоксифенил, ортокарбометоксифенил, образующиеся при разложении соответствующих арилдiazоний-борофторидов в нитробензоле, вступают в мета-положение к нитрогруппе,



Фиг. 4. Кривые спектров поглощения растворов в изооктане: 1—4-хлор-2'-нитродифенила (концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л); 2—4-хлор-3'-нитродифенила ($1 \cdot 10^{-4}$ мол/л); 3—4-хлор-4'-нитродифенила ($1 \cdot 10^{-4}$ мол/л); × — продукта разложения борофторида парахлорфенилдиазония в нитробензоле (0,0234 г/л)



Фиг. 5. Кривые спектров поглощения растворов в изооктане: 1—2-карбометокси-2'-нитродифенила (концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л); 2—2-карбометокси-3'-нитродифенила ($1 \cdot 10^{-4}$ мол/л); 3—2-карбометокси-4'-нитродифенила ($1 \cdot 10^{-4}$ мол/л); + — продукта разложения борофторида 2-карбометоксифенилдиазония в нитробензоле (0,0257 г/л)

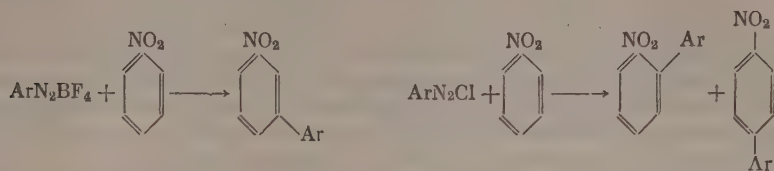


Фиг. 6. Кривые спектров поглощения растворов в изооктане: 1—4-карбэтокси-2'-нитродифенила (концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л); 2—4-карбэтокси-3'-нитродифенила ($1 \cdot 10^{-4}$ мол/л); 3—4-карбэтокси-4'-нитродифенила ($1 \cdot 10^{-4}$ мол/л); + — продукта разложения борофторида 4-карбэтоксифенилдиазония в нитробензоле (0,0271 г/л)

в то время как арил-радикал, образующийся при разложении гомолитически распадающихся арилдiazогидроксидов [3, 4, 7], ацетатов [4], арилдиалкилтриазенов [8], диарилперекисей [5, 6], вступает в нитробензол в орто-, пара-положения к нитрогруппе, давая, согласно оптическому анализу, как правило, не более 11 % мети-изомера. Так же и другие ради-

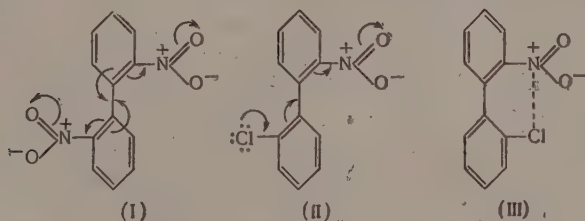
калы, как ОН-радикал, вступают к нитрогруппе нитробензола в орто- и пара-положения [9].

Таким образом, поведение перечисленных арилов из арилдиазонийборофторидов в их реакции с нитробензолом отлично от поведения арил-радикалов в этой реакции:



Вступление арила из арилдиазонийборофторидов в соответствии с ориентирующим влиянием ориентанта второго рода—нитрогруппы в мета-положение в нитробензол доказывает электрофильную, катионоидную природу этого арила и гетеролитический характер распада генерирующей его диазониевой соли.

Лишь в двух исследованных нами случаях (при разложении в нитробензоле борофторидов ортонитрофенил- и ортохлорфенилдиазония) неожиданным образом происходило вступление арила в орто-положение нитробензола. Единственными выделенными в этих двух случаях производными дифенила явились соответственно 2,2'-динитродифенил и 2-хлор-2'-нитродифенил. Причиной образования 2,2'-динитродифенила и 2-хлор-2'-нитродифенила может быть является в первом случае возможность перекрестного сопряжения обеих нитрогрупп с обоими бензольными кольцами и копланарность при этом двух бензольных колец в таком замещенном дифениле (I):



Во втором случае также имеется возможность сопряжения электронов атома хлора с электронной системой 2-нитродифенила (р, π -сопряжение) и копланарность такой молекулы (II); в этом случае не исключена также возможность наличия в 2-хлор-2'-нитродифениле некоего «орто-эффекта», выражающегося во взаимодействии электронного облака атома хлора с положительным зарядом атома азота нитрогруппы (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты разложения борофторидов арилдиазониев проводились в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой с ртутным затвором, термометром и обратным холодильником. Четвертое отверстие колбы служило для всыпания диазониевой соли.

Разложение борофторида фенилдиазония в нитробензоле. При повторении разложения борофторида фенилдиазония в нитробензоле по [1], а также при разложении борофторидов других арилдиазониев по окончании перемешивания после внесения диазониевой соли и по охлаждении перед промыванием раствором едкого натра реакционную смесь заливали бензолом; горячим бензолом также тщательно промывали смолу. Соеди-

ненные бензольные растворы затем промывали 10%-ным раствором едкого натра, водой, сушили хлористым кальцием, отгоняли бензол и т.д.

Для целей оптического анализа опыт повторялся в вышеописанных условиях, но продукт реакции в этом и следующих опытах после отгонки бензола и в небольшом вакууме, большей части нитробензола, вместо перегонки в вакууме был перегнан с перегретым паром (температура масляной бани 220—240°). После извлечения дистиллата эфиром, сушки хлористым кальцием и отгонки эфира от остатка в вакууме отгонялся нитробензол, оставшуюся красную, частично закристаллизовавшуюся массу без дальнейшей перегонки подвергали оптическому анализу вместе со взятыми в качестве эталонов 3-нитродифенилом, из основного опыта, 4-нитродифенилом и 2-нитродифенилом.

4-Нитродифенил получен: а) разложением диазотированного анилина в нитробензоле в присутствии ацетата натрия; выкристаллизован из этилового спирта; т. пл. 113—114°. Температура плавления 4-нитродифенила 113—114° [10]; б) нитрованием дифенила смесью азотной кислоты, удельного веса 1,42, и ледяной уксусной кислоты; выкристаллизован из этилового спирта; т. пл. 113—114°.

2-Нитродифенил получен разложением диазотированного ортонитроанилина в бензоле в присутствии ацетата натрия по Гомбергу-Хэю; выкристаллизован из этилового спирта; т. пл. 36,5—37,5°. Температура плавления 2-нитродифенила 37° [11].

Разложение борофторида паратолилдiazония в нитробензоле. 103 г (0,5 мол) diaзониевой соли в течение 3 час. при 75° вносилось в 250 г (2 мол) нитробензола; выдержка при 80—85° в течение часа. Смесь обрабатывалась, как в предыдущем опыте. После отгонки бензола и в слабом вакууме нитробензола остаток перегнан в вакуум. При 5 мм и 170—175° перегналось 1,95 г масла, которое закристаллизовалось. После кристаллизации из этилового спирта и из гептана т. пл. 74,5—75,7° (температура плавления 4-метил-3'-нитродифенила 77,5°) [12]

Найдено %: С 73,25; 73,03; Н 5,26; 5,22
 $C_{13}H_{11}NO_2$. Вычислено %: С 73,33; Н 5,20

Раствор 0,8 г (1 мол) полученного 4-метилнитродифенила в 35 мл ледяной уксусной кислоты кипятили с хромовой смесью (1,67 г, 1,5 мол двуххромовокислого натрия, 1,2 мл концентрированной H_2SO_4 , 7,5 мл воды) в течение 6 час. Выделившийся после разбавления водой осадок высушен и перекристаллизован из ледяной уксусной кислоты; т. пл. 301°. Температура плавления 3-нитродифенил-4'-карбоновой кислоты 301° [13]

Найдено %: С 63,90; 64,11; Н 3,97; 3,99
 $C_{13}H_9O_4N$. Вычислено %: С 64,20; Н 3,73

4-Метил-4'-нитродифенил получен, по Гомбергу, наряду с 4-метил-2'-нитродифенилом разложением диазотированного паратолилдiazония в нитробензоле в присутствии щелочи, перекристаллизован из спирта; т. пл. 144°. Температура плавления 4-метил-4'-нитродифенила 144° [13]. 4-Метил-2'-нитродифенил получен одновременно с 4-метил-4'-нитродифенилом (см. выше); выделен после отделения 4-метил-4'-нитродифенила перегонкой более легкоплавких фракций и перекристаллизации из спирта; т. пл. 37°. Температура плавления 4-метил-2'-нитродифенила 37° [12]. Идентифицирован превращением части его восстановлением и ацетилированием в 4-метил-2'-ацетаминодифенил; т. пл. 102—103°. Температура плавления 4-метил-2'-ацетиламинодифенила 103° [7].

Разложение борофторида параметоксифенилдiazония в нитробензоле. 128 г (1 мол) diaзониевой соли вносили в 300 г (4 мол) нитробензола при 130° в течение 4 час. Выдержка 1½ часа при 135°. Обработка, как в предыдущих опытах. При разгонке получено: фракция I с т. кип. 73° (2—

3 мм), нитробензол; фракция II, т. кип. 120—210° (3 мм), красновато-желтое масло, закристаллизовавшееся в холодильнике, 3,75 г. После перекристаллизации из гептана и спирта — бесцветные листочки с т. пл. 82°; выход 2,86%

Найдено %: С 68,34; 68,20; Н 5,03; 5,11
 $C_{13}H_{11}O_3N$. Вычислено %: С 68,11; Н 4,84

3 г полученного 4-метоксинитродифенила нагрето на масляной бане до 200—220° с 9 г хлоргидрата пиридина в течение 6 час. По охлаждении осадок извлечен эфиром; эфирный экстракт промыт разбавленной соляной кислотой, водой; эфир отогнан. Полукристаллический остаток перегнан в вакууме над раскаленной цинковой пылью, извлечен эфиром, промыт 10%-ным раствором едкого натра, водой; эфир отогнан. Остаток перекристаллизован из метилового спирта. Температура плавления и смешанная температура плавления с 3-нитродифенилом 59°.

В этом и в следующих опытах оптический анализ полукристаллической массы, полученной перегонкой с перегретым паром, смог быть произведен только после отделения ее от незначительной (2—3% по весу) примеси темной смолы, которая анализировалась отдельно. Поэтому полученная темная полукристаллическая масса отделена от темной смолы однократным промыванием сильно охлажденным спиртом и отдана на оптический анализ.

4-Метокси-4'-нитродифенил получен, по Джонсу и Чэпману [14], нитрованием дифенилового эфира бензойной кислоты, последующим омылением образовавшегося 4-нитродифенилового эфира бензойной кислоты и метилированием диметилсульфатом полученного 4-нитро-4'-оксидифенила. Перекристаллизован из спирта; т. пл. 111°. Температура плавления 4-нитро-4'-метокси-4'-дифенила 111° [15]. 4-Метокси-2'-нитродифенил получен разложением диазотированного ортонитроанилина в присутствии ацетата натрия в анизоле. Выделена фракция с т. кип. 142° (2 мм). После кристаллизации из четыреххлористого углерода т. пл. 64°. Температура плавления 4-метокси-2'-нитродифенила 64° [14].

Качественный просмотр спектра поглощения смолы, отмытой спиртом от продукта реакции в этом опыте (см. выше), а также в следующих опытах, показывает, что смолы сохраняют общий характер спектра мета-изомера, но первая полоса поглощения (в области 25 000—35 000 cm^{-1}) значительно интенсивнее, чем у мета-изомера. Следовательно, спиртовой раствор смолы содержит мета-изомер, но в меньшем количестве, чем сам продукт реакции. Сами продукты осмоления характерного спектра не обнаруживают.

Разложение парахлорфенилдиазонийборофторида в нитробензоле. Взято 130 г (1 мол) борофторида парахлорфенилдиазония, 300 г (4 мол) нитробензола. Внесение в течение 3 час. при 120°, выдержка при 125° в течение 1 часа. После обычной обработки и отгонки большей части нитробензола при перегонке получено при 95—120° (0,01 мм) 2,56 г красноватого, при стоянии закристаллизовавшегося масла. После кристаллизации из метилового спирта и легкокипящего петролейного эфира т. пл. 89°. Температура плавления 4-хлор-3'-нитродифенила 89° [16]. 4-Хлор-4'-нитродифенил выделен как более высокоплавкий продукт при разложении диазотированного парахлоранилина в нитробензоле в присутствии ацетата натрия, перекристаллизован из гептана; т. пл. 143°. Температура плавления 4-хлор-4'-нитродифенила 143° [17]. 4-Хлор-2'-нитродифенил выделен при разложении диазотированного парахлоранилина в нитробензоле в присутствии ацетата натрия в виде фракции с т. кип. 140—170° (4 мм). После перекристаллизации из спирта и из гептана т. пл. 64°. Температура плавления 4-хлор-2'-нитродифенила 59—61° [18].

Разложение борофторида ортокарбометоксифенилдиазония в нитробензоле. 126 г (0,5 мол) диазониевой соли внесено в течение 2 час.

при 120° в 274 г (2,2 мол) нитробензола. Выдержка при 125° в течение часа. Выделенная при первой перегонке фракция с т. кип. 110—225° (4 мм) фракционирована еще раз при 4 мм:

Фр. I, т. кип. 71°, нитробензол
Фр. II, т. кип. 150—190°; 2,5 г
Фр. III, т. кип. 190—200°; 2,7 г

Фракции II и III закристаллизовались. Из обеих фракций при раздельной кристаллизации из этилового спирта получено вещество с т. пл. 86—87°; смешанная проба обоих веществ имеет ту же температуру плавления

Найдено % : С 65,47; 65,72; Н 4,36; 4,33; N 5,83; 5,90
C₁₄H₁₁O₄N. Вычислено % : С 65,37; Н 4,31; N 5,44

0,4 г полученного метилового эфира нитродифенилкарбоновой-2-кислоты было омылено кипячением в течение 3 час. с 25 мл 10%-ного раствора едкого кали в спирте. После отгонки спирта от подкисления соляной кислотой выделилась кислота с т. пл. 265° после кристаллизации из метилового спирта

Найдено % : С 61,45; 61,51; Н 3,60; 3,65
C₁₃H₉O₄N. Вычислено % : С 61,66; Н 3,58

10,5 г ортоидтолуола, 12,4 г метанитройдбензола, 15 г порошка меди нагреты до 270° в течение получаса. В результате вакуумной разгонки продукта реакции выделена фракция с т. кип. 155—160° (4 мм). После кристаллизации из этилового спирта т. пл. 68—71°. Температура плавления 2-метил-3'-нитродифенила 71° [12].

0,9 г кристаллов с т. пл. 68—71° после окисления хромовой смесью дали кислоту; после кристаллизации из этилового спирта т. пл. ~260°. Насыщением хлористым водородом кипящего раствора полученной кислоты в метиловом спирте получен метиловый эфир этой кислоты. После кристаллизации из этилового спирта температура плавления и смешанная температура плавления с 2-карбометоксинитродифенилом, полученным разложением борофторида 2-карбометоксибензидиазона в нитробензоле, 86—87°

Найдено % С 65,50; 65,70; Н 4,35; 4,32
C₁₄H₁₁O₄N. Вычислено % С 65,37; Н 4,31

4-Нитро-2'-карбометоксидифенил получен разложением диазотированного метилового эфира антралиновой кислоты в присутствии ацетата натрия в нитробензоле, выделением более высококипящей и более высокоплавкой фракции с т. кип. 197—200° (4—5 мм). После кристаллизации из метилового спирта т. пл. 79—80°. Температура плавления метилового эфира 4-нитродифенилкарбоновой-2' кислоты 75—76° [19]

Найдено % : С 65,99; 66,12; Н 4,30; 4,31
C₁₄H₁₁O₄N. Вычислено % : С 65,37; Н 4,31

Смешанная температура плавления с продуктом разложения борофторида 2-карбометоксифенилдиазона в нитробензоле (т. пл. 86—87°) — 56—78°.

2-Метил-2'-нитродифенил получен по Задлеру и Пауэллу конденсацией ортодинитробензола и ортоидтолуола действием меди, последующей разгонкой в вакууме, т. кип. 155—167° (5 мм), и кристаллизацией из спирта, т. пл. 62° (Задлер и Пауэлл [20] дают для 2-нитро-2'-метилдифенила т. пл. 64°).

Окислением хромовой смесью 2-нитро-2'-метилдифенила получена кислота, имеющая после кристаллизации из хлороформа т. пл. 168°. Температура плавления 2-нитродифенилкарбоновой-2'-кислоты 168° [21], 165—166,5° [20]. Кипячением этой кислоты в абсолютном метило-

вом спирте при пропускании хлористого водорода получен 2-нитро-2'-карбометоксифенил. После кристаллизации из гептана т. пл. 56—58°

Найдено %: С 65,30; 65,48; Н 4,38; 4,51
C₁₄H₁₁O₄N. Вычислено %: С 65,37; Н 4,31

Разложение борофторида паракрбэтоксифенилдиазония в нитробензоле. 95 г (0,36 мол) диазониевой соли внесено в течение 2 час. при 90° в 204 г (1,7 мол) нитробензола. Выдержка 1 час при 95°. После обычной обработки и отгонки в вакууме нитробензола остаток перегнан в вакууме. При 160—200° (3 мм) перегналось 3,5 г масла, быстро закристаллизовывающегося. После кристаллизации из этилового спирта т. пл. 113—114,5°. Температура плавления этилового эфира 3-нитродифенил-4'-карбоновой кислоты 113,7—114,4° [22].

Этиловый эфир 4'-нитродифенил-4-карбоновой кислоты получен этификацией кипячением в этиловом спирте при пропускании хлористого водорода 4'-нитродифенил-4-карбоновой кислоты с т. пл. 338° (Берлинер, Бломмерс [22]) дают для 4'-нитродифенил-4-карбоновой кислоты т. пл. 333,2—339,2°, в свою очередь полученной окислением хромовой смесью 4-нитро-4'-метилдифенила. После кристаллизации из гептана т. пл. 112°. Температура плавления этилового эфира 4'-нитродифенил-4-карбоновой кислоты 112,2—112,5° [22].

Этиловый эфир 2'-нитродифенил-4-карбоновой кислоты получен из 2-нитро-4'-метилдифенила с т. пл. 37° окислением хромовой смесью в 2-нитродифенил-4'-карбоновую кислоту с температурой плавления после кристаллизации из спирта 250° (температура плавления 2-нитродифенил-4'-карбоновой кислоты 250°) [7]. Полученная кислота этерифицирована кипячением в этиловом спирте при пропускании хлористого водорода. Температура плавления после перекристаллизации из гептана 71—72°

Найдено %: С 66,27; 66,40; Н 5,01; 4,97
C₁₅H₁₃O₄N. Вычислено %: С 66,35; Н 4,83

Разложение борофторида ортохлорфенилдиазония в нитробензоле. 100 г (0,42 мол) диазониевой соли внесено при 130° в течение 2 час. в 230 г (1,9 мол) нитробензола. Выдержка при 133° в течение одного часа. Обработка обычная. После отгонки нитробензола получена фракция с т. кип. 185—193° (7—8 мм) 12,2 г. После кристаллизации из метилового спирта и гептана т. пл. 71° (температура плавления 2'-хлор-2-нитродифенила 71°) [23]. Вещество не дает депрессии температуры плавления с 2-хлор-2'-нитродифенилом, выделенным из продуктов разложения диазотированного ортохлоранилина по методу Гомберга.

Разложение борофторида ортонитрофенилдиазония в нитробензоле. 100 г (0,4 мол) диазониевой соли внесено в течение 4 час. при 120° в 225 г (1,8 мол) нитробензола. Выдержка при этой же температуре в течение 4 час. до прекращения выделения белого дыма. Смола выпала при промывании бензольного раствора 10%-ным раствором едкого натра; она промыта бензолом. Соединенные бензольные растворы промыты насыщенным раствором NaCl, высушены CaCl₂. После отгонки бензола и в небольшом вакууме нитробензола смесь перегнана в вакууме. При 2 мм и 165—210° перегналась вязкая красная масса (15 г), которая при стоянии частично закристаллизовалась. Кристаллы отсаны от красной массы, которая не кристаллизуется при долгом стоянии, вес их 10 г, и дважды кристаллизованы из ледяной уксусной кислоты; температура плавления 124°. Вещество не дает депрессии температуры плавления с 2,2'-динитродифенилом, полученным из диазотированного ортонитроанилина и хлористой меди по Ульману.

ВЫВОДЫ

1. При разложении в нитробензоле арилдиазонийборофторидов с арилами — фенилом, паратоллом, параметоксифенилом, параклорфенилом, ортокарбометоксифенилом, паракрбэтоксифенилом — арил вступает

только в мета-положение нитробензола, что подтверждено также оптическим анализом продуктов разложения методом ультрафиолетовой спектроскопии.

2. Эти реакции доказывают гетеролитический характер распада борофторидов арилдиазониев.

3. При разложении в нитробензоле борофторидов ортонитро- и орто-хлорфенилдиазониев выделены только 2-нитро- и 2-хлор-2'-нитродифенил соответственно. Дано объяснение причины образования орто-изомеров в этих двух случаях.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
16.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

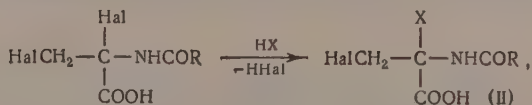
1. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1947, 213; Л. Г. Макарова и М. К. Матвеева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 565; Л. Г. Макарова и Е. А. Грибченко, Изв. АН СССР отд. хим. н. 1958, 693.
 2. Л. Г. Макарова и М. К. Матвеева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 435.
 3. M. Gomberg, W. E. Bachmann, J. Amer. Chem. Soc. 46, 2339 (1924).
 4. W. S. W. Grieve, D. H. Hey, J. Chem. Soc. 1934, 1797.
 5. D. H. Hey, J. Chem. Soc. 1934, 1966; 1948, 2213.
 6. H. Wieland, S. Schapiro, H. Metzger, Ann. Chem. 513, 93 (1934).
 7. W. S. W. Grieve, D. H. Hey, J. Chem. Soc. 1932, 1888.
 8. J. Elks, D. H. Hey, J. Chem. Soc. 1943, 441.
 9. H. Loebl, G. Stein, J. Weiss, J. Chem. Soc. 1949, 2074; 1950, 2704.
 10. H. Hübner, Ann. Chem. 209, 340 (1881).
 11. H. Hübner, Lüddens, Ber. 8, 871 (1875).
 12. D. H. Hey a comp., J. Chem. Soc. 1951, 2892; 1952, 2094; D. L. F. de Tar, J. Harry jr., J. Amer. Chem. Soc. 73, 1442 (1952).
 13. D. H. Hey, E. W. Walker, J. Chem. Soc. 1948, 2213.
 14. B. Jones, F. Chapman, J. Chem. Soc. 1952, 1829.
 15. F. Bell, J. Kenyon, J. Chem. Soc. 1926, 3048.
 16. W. Blakey, H. A. Scarborough, J. Chem. Soc. 1927, 3004.
 17. Q. Angeletti, Chem. Zbl. 1926, 11, 3045.
 18. C. K. Bradsher, L. I. Wissow, J. Amer. Chem. Soc. 68, 404 (1946).
 19. R. L. Dannley, M. Sternfeld, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4543 (1954).
 20. A. M. Sadler, G. Powell, J. Amer. Chem. Soc. 56, 2650 (1934).
 21. F. Bell, J. Chem. Soc. 1934, 838.
 22. E. Berliner, E. A. Blommers, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2479 (1951).
 23. L. Mascarelli, D. Gatti, Atti RAL 13, 887 (1931); Gazz. 61, 782 (1931).
-


О. В. ЖИЛЬДИШЕВА, В. В. ШОКИНА и И. Л. КНУНЯНЦ

α , β -ДИЗАМЕЩЕННЫЕ- α -АЦИЛАМИНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

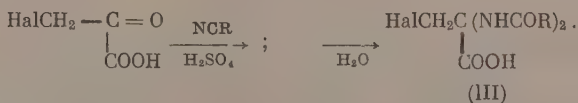
СООБЩЕНИЕ 3. α , α -ДИАЦИЛАМИНО- β -ГАЛОИДОПРОПИОНОВЫЕ КИСЛОТЫ *

Ранее было показано [1], что α , β -дигалоидо- α -ациламинопропионовые кислоты (I) легко реагируют с водой, спиртами, аминами и меркаптанами с образованием соответствующих α -замещенных- α -ациламино- β -галоидокарбонновых кислот (II). Все попытки получить α , α -диациламино- β -галоидопропионовые кислоты (III) (где X = NHCOR) реакцией α ,



где X = OH, OAlk, N , SC₂H₅

β -дигалоидо- α -ациламинопропионовых кислот с соответствующими амидами к успеху не привели. Однако дальнейшее исследование показало, что α , α -диациламино- β -галоидопропионовые кислоты (III) легко получают при конденсации галоидопировиноградных кислот с соответствующими нитрилами в присутствии концентрированной серной кислоты, аналогично известному способу получения α , α -диациламинокарбонновых кислот [2]

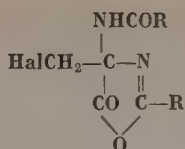


Этим способом были получены следующие α , α -диациламино- β -галоидопропионовые кислоты (III) (см. табл. 1).

Все полученные кислоты легко кристаллизовались из обычных органических растворителей, но, как правило, удерживали молекулу растворителя. При нагревании α , α -дibenзоиламино- β -галоидопропионовых кислот в спирте или этилацетате легко отщепляется галоидоводород с образованием промежуточной 2-фенил-4-бензоиламинооксазолин-4-карбонной кислоты (IV), которая при дальнейшем действии воды гидролизуетсся с образованием α -амино- α -бензоиламино- β -бензоилоксипропионовой кислоты (V) с т. пл. 148—150° (с разложением), последняя в водном бикарбонате не растворяется. Если же полученную кислоту (V) оставить на продолжительное время в насыщенном растворе бикарбоната, то вследствие миграции бензоильного остатка от атома кислорода к атому азота получается уже растворимая в бикарбонате α , α -дibenзоиламино- β -оксипропионовая кислота (VI) с т. пл. 162—163° (с разложением).

* Сообщение 2, см. [1].

Таблица 2



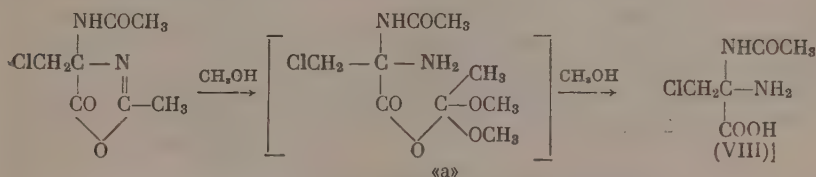
| Hal | R | Т. пл. в °С | Выход в % | Найдено в % Вычислено в % | | | |
|-----|-------------------------------|-------------|--------------|------------------------------|--------------|----------------|--------------|
| | | | | С | Н | Hal | N |
| Cl | C ₆ H ₅ | 190—191* | 82 | 61,9 62,03 | 4,01 3,95 | 11,75 10,80 | 8,29 8,52 |
| Br | C ₆ H ₅ | 165—166** | 80 | 54,14 54,69 | 3,63 3,48 | 22,10 21,4 | 7,21 7,21 |
| Cl | CH ₃ | 152 | 55*** | 39,43 41,07 | 4,37 4,4 | 17,80 17,3 | |
| Cl | CH ₃ | 135 | 55*** | 33,73 | 3,61 | 32,13 | 11,24 |

* Кристаллизовался из спирта.

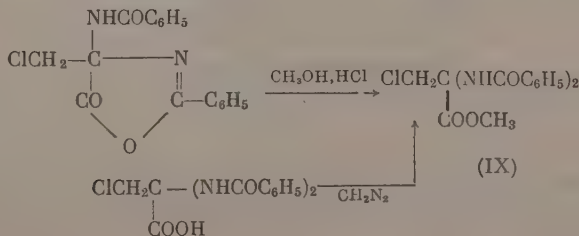
** Кристаллизовался из уксусного ангидрида.

*** Для приготовления этих оксазолонов требовались более жесткие условия: 6-кратное количество уксусного ангидрида и температура 90—100° в течение 2—3 час. (до растворения кислоты), после чего уксусный ангидрид отгоняли в вакууме, остаток промывали эфиром и перекристаллизовывали из уксусного ангидрида.

тиламино-4-хлорметил-оксазолон-5 легко получалась α -амино- α -ацетил-амино- β -хлорпропионовая кислота (VIII) с т. пл. 135°.

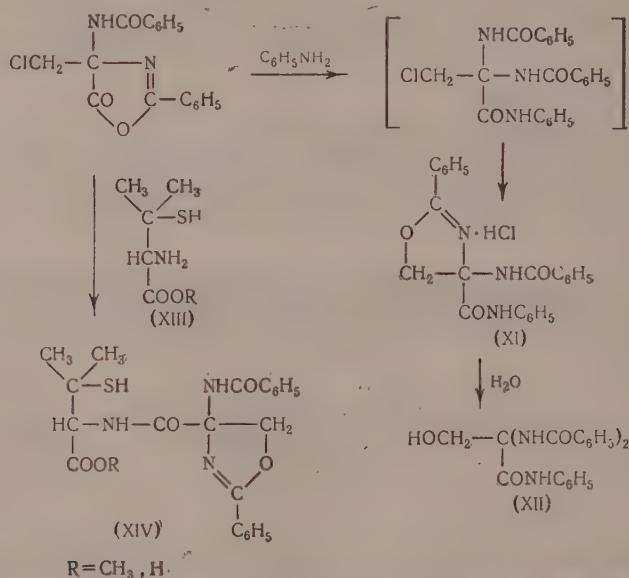


Такие случаи необычного расщепления оксазолонового кольца спиртом с образованием вместо нормальных эфиров свободных аминокислот были известны и ранее. Бергман и Граф [4], а позднее и другие [5] показали, что некоторые оксазолон ведут себя как иминоэфиры и при действии спирта легко превращаются в ортоэфиры типа «а», дальнейший гидролиз которых приводит к аминокислотам. Однако 2-фенил-4-хлорметил-4-бензоиламинооксазолон не изменяется даже при кипячении со спиртом, в присутствии же каталитического количества HCl оксазолоно-



вое кольцо вскрывалось обычным образом с образованием метилового эфира β -хлор- α , α -дibenзоиламинопропионовой кислоты (IX) с т. пл. 174° , идентичного эфиру, полученному диазометанированием β -хлор- α , α -дibenзоиламинопропионовой кислоты. Следует отметить, что при действии эфирного раствора диазометана на β -хлор- α , α -дibenзоиламинопропионовую кислоту наряду с эфиром (IX) получалось и некоторое количество 2-фенил-4-хлорметил-4-бензоиламино-оксазолина.

Диазометанированием β -хлор- α , α -диацетиламинопропионовой кислоты был получен метиловый эфир β -хлор- α , α -диацетиламинопропионовой кислоты (X) с т. пл. 164° . Реакция 2-фенил-4-галогидметил-4-бензоиламино-оксазолонов с аминами обычно сопровождалась отщеплением галоидоводорода с образованием амидов оксазолин-4-карбоновых кислот, так при взаимодействии эквимолекулярных количеств 2-фенил-4-хлорметил-4-бензоиламинооксазолина с анилином был выделен анилид 2-фенил-4-бензоиламино-оксазолин-4-карбоновой кислоты в виде хлоргидрата (XI) с т. пл. $129-131^\circ$. При перекристаллизации из водного спирта последний разлагался с образованием анилида α , α -дibenзоиламино- β -оксипропионовой кислоты (XII) с т. пл. $184-185^\circ$.



При нагревании эквимолекулярных количеств метилового эфира β , β -диметилцистеина (XIII) $\text{R} = \text{CH}_3$ с оксазолоном (VII) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Hal} = \text{Cl}$) был выделен соответствующий амид 2-фенил-4-бензоиламино-оксазолин-4-карбоновой кислоты (XIV) $\text{R} = \text{CH}_3$ с т. пл. $147-148^\circ$. При нагревании диметилцистеина с оксазолоном (VII) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Hal} = \text{Cl}$) в присутствии NaOH получили соединение (XIV); ($\text{R} = \text{H}$) с т. пл. 147° (с разложением).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β -Галоидо- α , α -диациламинопропионовые кислоты (III)

Общий метод получения. К раствору 0,02 мол галоидопропионовидной кислоты в десятикратном количестве (по объему) концентрированной H_2SO_4 при температуре не выше -5° и при перемешивании прибавляли по каплям 0,04 мол соответствующего нитрила. Реак-

ционную массу перемешивали 1 час при охлаждении и 3 часа при комнатной температуре, после чего выливали на десятикратное по отношению к объему H_2SO_4 количество льда. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили. Следует отметить, что β -хлор- α , α -диацетиламинопропионовая кислота выпадала только через $1\frac{1}{2}$ —2 часа. Полученные кислоты обычно кристаллизовались, удерживая молекулу растворителя. Данные анализа, температура плавления и выход полученных кислот приведены в табл. 1.

α -Амино- α -бензоиламино- β -бензоилоксипропионовая кислота (V)

1,17 г (0,003 мол) β -бром α , α -дibenзоиламинопропионовой кислоты кипятили в течение 15 мин. в 20 мл метанола, затем прибавляли 5—10 мл холодной воды. На следующий день кристаллический осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Получили α -амино- α -бензоиламино- β -бензоилоксипропионовую кислоту с т. пл. 150 — 152° (с разложением); выход 85,0%. Полученная кислота в обычных органических растворителях не растворяется и не растворяется в бикарбонате натрия.

Найдено %: C 62,18; H 4,84
 $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$. Вычислено %: C 62,2; H 4,87

С диазометаном кислота (V) дает метиловый эфир с т. пл. 138 — 140° , последний со спиртовой HCl легко образует соответствующий хлоргидрат с температурой плавления после переосаждения из спирта эфиром 140° с небольшим разложением.

Найдено %: C 55,84; H 5,07; Cl 9,32; N 7,16
 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$. Вычислено %: C 57,06; H 5,01; Cl 9,30; N 7,39

α, α -Дибензоиламино- β -оксипропионовая кислота (VI)

0,5 г α -амино- α -бензоиламино- β -бензоилоксипропионовой кислоты взмучивали в насыщенном растворе бикарбоната. Через 2 часа раствор становился почти прозрачным. На следующий день раствор подкисляли 2 N H_2SO_4 до кислой реакции на конго, маслянистый осадок постепенно твердеет. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Получили 0,35 г (70%) α , α -дibenзоиламино- β -оксипропионовой кислоты с т. пл. 162 — 163° (с разложением).

Найдено %: C 62,02; H 4,85
 $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$. Вычислено %: C 62,20; H 4,87

Кислота (VI) переосаждается из бикарбонатного раствора кислотами и легко растворяется в спирте и ацетоне.

2-Алкил- или 2-арил-4-галоидометил-4-ацетиламинооксазолон-5 (VII)

Общий метод получения. α , α -диацетиламино- β -галоидопропионовую кислоту смешивали с 4-кратным количеством уксусного ангидрида и нагревали в течение 3—5 мин. до 80° . Один осадок быстро сменялся другим. Реакционную массу охлаждали. Осадок отфильтровывали, промывали эфиром, оксазолон хорошо растворялся в спирте и кристаллизовались из уксусного ангидрида. Данные анализа, температура плавления и выход полученных оксазолонов приведены в табл. 2.

α -Амино- α -ацетиламино- β -хлорпропионовая кислота (VIII)

1 г 2 метил-4-хлорметил-4-ацетиламинооксазолон растворяли в 6 мл абсолютного метанола. Через несколько часов начинал появляться кристаллический осадок. Раствор оставляли на ночь в рефрижераторе, вы-

павший осадок отфильтровывали. Получили 0,75 г α -амино- α -ацетиламино- β -хлорпропионовой кислоты с т. пл. 135°; выход 85%.

Найдено %: С 32,99; Н 5,14; Cl 19,44
 $C_8H_9O_3N_2Cl$. Вычислено %: С 33,33; Н 5,0; Cl 19,7

Кислота (VIII) хорошо растворима в воде, с нингидрином дает положительную реакцию только после добавления нескольких капель раствора $NaHCO_3$.

Метилловый эфир β -хлор- α , α -дibenзоиламинопропионовой кислоты (IX)

а) 0,5 г β -хлор- α , α -дibenзоиламинопропионовой кислоты взмучивали в эфире и обрабатывали эфирным раствором диазометана. Один осадок сменялся другим. Осадок отфильтровывали и многократно кристаллизовали из абсолютного CH_3OH . Получили метилловый эфир β -хлор- α , α -дibenзоиламинопропионовой кислоты с т. пл. 172—174° (с разложением).

Найдено %: С 59,09; Н 4,83; Cl 9,8; N 8,07
 $C_{18}H_{17}O_4N_2Cl$. Вычислено %: С 59,9; Н 4,71; Cl 9,8; N 7,76

Из эфирного маточника выделили 0,05 г 2-фенил-4-бензоиламино-4-хлорметилноксазола с т. пл. 188—189° (из метилового спирта). Смешанная проба с оксазолоном, полученным выше депрессии температуры, плавления не дает.

б) 0,2 г 2-фенил-4-бензоиламино-4-хлорметилноксазола нагревали с 2 мл CH_3OH , содержавшего 3%-ный сухой HCl . Спирт удаляли, остаток перекристаллизовывали из CH_3OH . Получили 0,1 г метилового эфира β -хлор- α , α -дibenзоиламинопропионовой кислоты с т. пл. 168—169°. Смешанная проба с эфиром, приготовленным по способу «а», депрессии температуры плавления не дает.

Метилловый эфир β -хлор- α , α -диацетиламинопропионовой кислоты (X)

Действием эфирного раствора диазометана на β -хлор- α , α -диацетиламинопропионовую кислоту получили метилловый эфир β -хлор- α , α -диацетиламинопропионовой кислоты с т. пл. 164°.

Найдено %: С 40,5; Н 5,49; Cl 14,78
 $C_8H_{13}O_4N_2Cl$. Вычислено %: С 40,6; Н 5,49; Cl 15,01

Анилд-2-фенил-4-бензоиламинооксазолин-4-карбоновой кислоты (X) (HCl соль)

0,33 г (0,001 моль) 2-фенил-4-хлорметил-4-бензоиламинооксазола-5 взмучивали в 1 мл абсолютного эфира и при перемешивании прибавляли 0,1 г (0,001 моль) анилина. На следующий день реакционную массу разбавляли эфиром. Осадок отфильтровывали и промывали абсолютным эфиром. Получили анилд-2-фенил-4-бензоиламинооксазолин-4-карбоновой кислоты в виде HCl соли с т. пл. 129—131°. Выход количественный.

Найдено %: С 65,48; Н 5,14; Cl 7,46; N 10,20
 $C_{23}H_{20}O_3N_3Cl$. Вычислено %: С 65,71; Н 4,74; Cl 8,42; N 9,97

Анилд β -окси- α , α -дibenзоиламинопропионовой кислоты (XII)

0,37 г (0,001 моль) 2-фенил-4-бензоиламино-4-бромметилноксазола-5 обрабатывали анилином так же, как это было описано в предыдущем эксперименте. Осадок анилда-2-фенил-4-бензоиламино-оксазолин-4-карбоновой кислоты (HBr соль) растворяли в горячем спирте или ацетоне, охлаждали и прибавляли несколько капель холодной воды. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали. Получили анилд β -окси- α , α -дibenзоиламинопропионовой кислоты с т. пл. 184—185°.

Найдено %: С 68,20; Н 5,37; N 10,34
 $C_{23}H_{21}O_4N_3$. Вычислено %: С 68,48; Н 5,21; N 10,42

**Метиловый эфир N (-4-карбо-4-бензоиламино-2-фенилоксазолин)
диметилцистеина (XIV) ($R = CH_3$)**

0,37 г (0,001 мол) 2-фенил-4-бензоиламино-4-бромметилоксазолон-5 смешивали с избытком 0,4 г метилового эфира диметилцистеина и постепенно в течение 5 мин. нагревали до 80° , затем охлаждали и извлекали абсолютным эфиром. Эфирный экстракт промывали 2 N H_2SO_4 , водой, сушили. Эфир удаляли, маслянистый остаток постепенно закристаллизовывался. Получили 0,25 г (XIV) ($R = CH_3$) с т. пл. $146-147^\circ$ с небольшим разложением (из эфира).

Найдено %: C 60,28; H 5,33; N 8,98
C₂₃H₂₅O₅N₃S. Вычислено %: C 60,6; H 5,48; N 9,2

Эфир XIV ($R = CH_3$) обеспечивает раствор йода в КJ.

N [α, α -ди(бензоиламино)- β -окси пропионилдиметилцистеин (XIV) ($R = H$)

0,37 г (0,001 мол) 2-фенил-4-бензоиламино-4-бромметилоксазолон-5, 0,15 г (0,001 мол) диметилцистеина и 2 мл 1 N NaOH (0,002 мол) нагревали на водяной бане 2 часа. Полученный раствор фильтровали и подкисляли 20% H_2SO_4 . Выпавший осадок растворяли в насыщенном растворе $NaHCO_3$ и вновь подкисляли 2 N H_2SO_4 до кислой реакции на конго. Получили (XVI) ($R = H$) с т. пл. 147° с разложением.

Найдено %: C 57,62; H 5,24; S 6,32; N 8,39
C₂₂H₂₄O₆N₂S. Вычислено %: C 57,64; H 5,26; S 6,48; N 9,17

Соединение (XIV) дает положительную реакцию с $FeCl_3$ и обеспечивает раствор йода в КJ.

ВЫВОДЫ

1. Галоидопировиноградные кислоты вступают в конденсацию с нитрилами карбоновых кислот с образованием β -галогидо- α, α -диацетиламинопропионовых кислот.

2. β -Галоидо- α, α -диацетиламинопропионовые кислоты превращены: а) в новые производные серина, несущие в α -положении ациламинозаместитель, б) в 2-арил-(или алкил)-4-ацетиламино-4-галогидометилоксазолон-5.

3. Полученные оксазолон-5 являются сильными ацилирующими агентами, причем ацилирование этими оксазолон-5 обычно связано с вторичным превращением продукта ацилирования в ациламинооксазолин-5. Омылением 2-метил-4-ацетиламино-4-хлорметилоксазолон-5 получена новая α -амино- α -ацетиламино- β -хлорпропионовая кислота.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
29.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

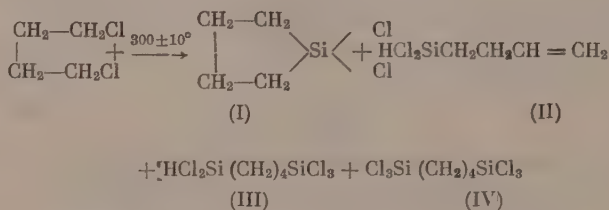
1. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, З. В. Беневоленская и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 834.
2. Bottinger, Ber. 14, 1599 (1881).
3. E. Fry, J. Organ. Chem. 14, 887 (1949).
4. M. Bergman, K. Grafe, Z. physiol. Chem. 187, 183, (1930).
5. J. Gonçalves, J. Greenstein, Arch. Biochem. 16, 1 (1948); The chemistry of Penicillin, N. Y., 1949, 734, 735.
6. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 271.
7. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 282.

А. Д. ПЕТРОВ, Н. П. СМЕТАНКИНА, Г. И. НИКИШИН

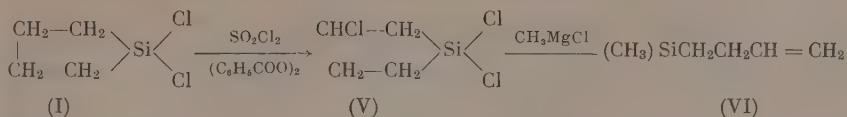
ПРЯМОЙ СИНТЕЗ 1,1-ДИХЛОР-1-СИЛАЦИКЛОПЕНТАНА

Все известные циклические кремнеорганические соединения, цикл в которых образован углеродными атомами и атомом кремния, ранее получались только металлоорганическим методом синтеза [1—4]. Недавно мы сообщили [5] о том, что в результате взаимодействия 1,2-дихлорбутена-3 и 1,4-дихлорбутена-2 с меднокремневым сплавом осуществляется реакция циклизации и образуется 1,1-дихлор-1-силациклопентен-3. Несомненно, было интересно изучить и превращение 1,4-дихлорбутана в прямом синтезе, так как можно было полагать, что и в данном случае произойдет замыкание цикла. Такое предположение, однако, находилось в противоречии с уже имевшимися данными Инглиша и сотрудников [6], согласно которым при взаимодействии $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ с Si образуется с ничтожным выходом только 1,4-бис-(трихлорсилил) бутан.

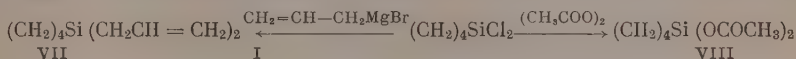
Сомневаясь в этих данных, мы предприняли исследование, в результате которого было установлено следующее: основным продуктом реакции 1,4-дихлорбутана с кремнием является 1,1-дихлор-1-силациклопентан (I). Выход его (содержание в конденсате) составил 30%. Другой моносилан — 1-дихлорсилилбутен-3 (II), очевидно, образовался в результате отщепления хлористого водорода от 1,4-дихлорбутана и последующего взаимодействия с кремнием продукта его дегидрохлорирования: 1-хлорбутена-3. Доказательством этого является 1-хлорбутен-3, обнаруженный нами в реакционной массе. Помимо упомянутых моносиланов при взаимодействии 1,4-дихлорбутана и кремния были выделены дисиланы — 1-трихлорсилил-4-дихлорсилилбутан (III) и 1,4-бис (трихлорсилил)бутан (IV). Для подтверждения правильности строения перечисленных силанхлоридов, последние при помощи метилмагнийхлорида превращались в кремнеуглеводороды, которые в свою очередь дополнительно анализировались.



Были изучены некоторые химические свойства 1,1-дихлор-1-силациклопентана. Так, при хлорировании его хлористым сульфуром хлор замещает водород, находящийся у β -углеродного атома. При взаимодействии 1,1,3-трихлор-1-силациклопентана (V) с метилмагнийхлоридом наряду с реакцией замещения атомов хлора метильными группами имеет место реакция размыкания цикла по связи Si—C или так называемая реакция β -распада [7]:



Свойства 1-(триметилсилил)бутена-3 (VI), образовавшегося в результате размыкания цикла, оказались идентичными со свойствами этого кремнеуглеводорода, приготовленного нами ранее по реакции Гриньяра—Вюрца из хлорметилтрихлорсилана и бромистого аллила [8]. При гидролизе 1,1-дихлор-1-силациклопентана водной щелочью, в условиях, которые применяются для превращения диэтилдихлорсилана в соответствующий диол [9], нами выделен лишь продукт конденсации — тетраметилениполисилоксан. Реакции 1,1-дихлор-1-силациклопентана с аллилмагни-бромидом и уксусным ангидридом протекают обычным образом, т. е. атомы хлора замещаются соответственно на аллильные и ацетоксильные группы.



К 1,1-диаллил-1-силациклопентану (VII) при -10° энергично присоединяется HBr. Получающийся при этом дибромид $(\text{CH}_3)_4\text{Si}(\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3)_2$ нестойк; при нагревании он претерпевает β -распад, сопровождающийся выделением пропилена и образованием 1,1-дибром-1-силациклопентана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прямой синтез. Через трубку, заполненную сплавом Si—Cu, при температуре $300 \pm 10^\circ$ со скоростью 23 г/час было пропущено 800 г 1,4-дихлорбутана. При разгонке 730 г реакционной массы, собранной после холодильника, выделены следующие продукты: силикохлороформ — 38 г (5,3); четыреххлористый кремний — 44,5 г (6,1%); 1-хлорбутен-3 — 24,3 г (3,3%) с т. кип. $74-75^\circ$, n_D^{20} 1,4226. Литературные данные [10]: т. кип. $74,5-75,5^\circ$, n_D^{20} 1,4233. В спектре комбинационного рассеяния этого соединения присутствуют частоты, характеризующие группу $-\text{CH}=\text{CH}_2$; 1-дихлорсилбутен-3 (II) — 36,5 г (5%) с т. кип. $125,5-127^\circ$ (743 мм); n_D^{20} 1,4446, d_4^{20} 1,0724; 1,1-дихлор-1-силациклопентан (I) 217 г (29,7%) с т. кип. $139,5^\circ$ (732 мм); n_D^{20} 1,4645; d_4^{20} 1,1768; найдено MR 36,40; вычислено MR 36,67. Литературные данные [1,2]: т. кип. $140-141^\circ$ (752 мм), n_D^{20} 1,4644; d_4^{20} 1,1798; т. кип. 141° , n_D^{20} 1,4651; d_4^{20} 1,1505; 1-трихлорсил-4-дихлорсил-бутан (III) 41 г (5,7%) с т. кип. 230° (729 мм); n_D^{20} 1,4792; d_4^{20} 1,3316; найдено MR 61,92, вычислено MR 61,47.

Найдено %: C 17,52; H 3,09; Si 19,64
 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}_2\text{Cl}_5$. Вычислено %: C 16,53; H 3,12; Si 19,33

1,4-Бис-(трихлорсил) бутан (IV) 44,5 (6,1%) с т. кип. $251,5^\circ$ (738 мм) т. пл. $26,5-27^\circ$, n_D^{30} 1,4722; d_4^{30} 1,3823, найдено MR 65,86; вычислено MR 65,47.

Найдено %: C 15,12; H 2,55; S 18,00
 $\text{C}_4\text{H}_8\text{Si}_2\text{Cl}_6$. Вычислено %: C 14,78; H 2,48; Si 17,28

Остаток 134 г (18,4%). При расчете выхода продуктов промежуточные фракции не учитывались. Увеличение скорости пропускания 1,4-дихлорбутана с 23 г/час до 30 г/час снизило выход 1,1-дихлор-1-силациклопентана с 29,7 до 25%.

Метилирование продуктов прямого синтеза (IV)—(VII). Метилирование осуществлялось метилмагни-хлоридом, бравшимся в избытке. Методика

онитов была приблизительно одинаковой во всех случаях. К эфирному раствору $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$, приготовленному из 14,6 г (0,6 *мол*) магния и хлористого метила в течение 40 мин. прибавлялось 31 г (0,2 *мол*) 1,1-дихлор-1-силациклопентана. Реакционная масса после нагревания на водяной бане в течение 7 час. обрабатывалась водой и 5% ной соляной кислотой. При перегонке из эфирного раствора было выделено 12,6 г (выход 55%) 1,1-диметил-1-силациклопентана с т. кип. 104,5° (73 *мм*); n_D^{20} 1,4340; d_4^{20} 0,7893.¹

Найдено %: С 63,30; Н 12,22; Si 24,17
 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Si}$. Вычислено %: С 63,07; Н 12,35; Si 24,58

Литературные данные [1,2]: т. кип. 105° (742 *мм*); n_D^{20} 1,4348; d_4^{20} 0,7939; т. кип. 107°, n_D^{25} 1,4335; d_4^{25} 0,780.

Из (II) был получен 1-диметилсиллилбутен-3 с т. кип. 98,5° (735 *мм*); n_D^{20} 1,4161; d_4^{20} 0,7292; найдено *MR* 39,33, вычислено *MR* 39,33.

Найдено %: С 62,75; Н 12,44; Si 24,51
 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Si}$. Вычислено %: С 63,08; Н 12,36; Si 24,56

Из (III) был получен 1-триметилсиллил-4-диметилсиллилбутан с т. кип. 182° (752 *мм*); n_D^{20} 1,4341; d_4^{20} 0,7770; найдено *MR* 63,18; вычислено *MR* 63,32.

Найдено %: С 56,87; Н 12,36; Si 30,02
 $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Si}_2$. Вычислено %: С 57,35; Н 12,84; Si 29,81

Из (IV) был получен 1,4-бис-(триметилсиллил) бутан с т. кип. 191,7° (746 *мм*); n_D^{20} 1,4270; d_4^{20} 0,7652. Литературные данные [3]: т. кип. 199° (748 *мм*); n_D^{25} 1,4244; d_4^{25} 0,763.

1,1-Диаллил-1-силациклопентан. Смесь, состоящая из 31 г (0,2 *мол*) 1,1-дихлор-1-силациклопентана и 72,6 г (0,6 *мол*) бромистого аллила в течение 2 час. прибавлялась к 19,5 г (0,8 *мол*) магния, помещенному в эфир. После кипячения реакционной массы в течение 7 час. часть эфира от нее отгонилась и нагревание продолжалось еще 1,5 часа при температуре 70—80°. Обычным путем из эфирного раствора было выделено 16,7 г (50,3%) 1,1-диаллил-1-силациклопентана с т. кип. 196,2° (738 *мм*); n_D^{20} 1,4851; d_4^{20} 0,8581; найдено *MR* 55,56; вычислено *MR* 55,35.

Найдено %: С 72,43; Н 10,75; Si 16,70
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Si}$. Вычислено %: С 72,20; Н 10,94; Si 16,89

Присоединение HBr к 1,1-диаллил-1-силациклопентану. 11,3 г 1,1-диаллил-1-силациклопентана при $-5 \div -10^\circ$ насыщались бромистым водородом до достижения теоретического привеса. При перегонке реакционной массы был выделен продукт β -распада — 1,1-дибром-1-силациклопентан с т. кип. 178—180°; n_D^{20} 1,5240; d_4^{20} 1,7126.

Хлорирование 1,1-дихлор-1-силациклопентана. Смесь, состоящая из 83 г (0,54 *мол*) 1,1-дихлор-1-силациклопентана, 73 г (0,54 *мол*) хлористого сульфурила и 1 г перекиси бензоила нагревалась в течение 4 час., до полного прекращения выделения газа. При разгонке было выделено: 36,6 г 1,1,3-трихлор-1-силациклопентана с т. кип. 184,2° (752 *мм*), n_D^{20} 1,4879; d_4^{20} 1,3248; найдено *MR* 41,22; вычислено *MR* 41,51.

Найдено %: С 25,46; Н 3,62
 $\text{C}_4\text{H}_7\text{SiCl}_3$ Вычислено %: С 25,34; Н 3,72

и 10 г вещества с т. кип. 210—215°; n_D^{20} 1,4929; d_4^{20} 1,4239, которое, по-видимому, является дихлорзамещенным производным 1,1-дихлор-1-силациклопентана; найдено *MR* 45,71; вычислено *MR* 46,35,

Взаимодействие 1,1,3-трихлорсилациклопентана с CH_3MgCl . К CH_3MgCl , приготовленному в эфире из 13,13 г (0,54 мол) магния и хлористого метила добавлено 34 г (0,18 мол) 1,1,3-трихлор-1-силациклопентана. После нагревания в течение 7 час. на водяной бане из реакционной массы было выделено 5,8 г (25,2%) 1-(триметилсилил)бутена-3 с т. кип. $110,5^\circ$ (752 мм); $n_D^{20} 1,4149$; $d_4^{20} 0,7372$. Литературные данные [8]: т. кип. $111,5-112,5^\circ$; $n_D^{20} 1,4148$; $d_4^{20} 0,7358$. Спектр комбинационного рассеяния полученного кремнеуглеводорода тождествен приведенному в литературе [8] *.

1,1-Диацетокси-1-силациклопентан. Смесь, состоящая из 23,4 г (0,15 мол) 1,1-дихлор-1-силациклопентана и 30,6 г (0,3 мол) уксусного ангидрида, кипятилась 8 час. в колбе, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. При разгоне было получено 22,3 г (73,5%) 1,1-диацетокси-1-силациклопентана с т. кип. $92-93^\circ$ (5 мм); $n_D^{20} 1,4408$, $d_4^{20} 1,1143$; найдено $MR 47,92$; вычислено $MR 48,19$.

Найдено %: С 47,38; Н 6,84; Si 13,99
 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{SiO}_4$. Вычислено %: С 47,53; Н 6,93; Si 13,86

Гидролиз 1,1-дихлор-1-силациклопентана. По методике, аналогичной [9], из 1,1-дихлор-1-силациклопентана удалось выделить только полисилоксан с $d_4^{20} 1,1285$.

Найдено %: С 48,16; Н 8,20; Si 27,26
 $[\text{C}_4\text{H}_8\text{SiO}]_n$. Вычислено %: С 47,94; Н 8,05; Si 28,03

ВЫВОДЫ

1. Исследовано поведение в прямом синтезе 1,4-дихлорбутана. Установлено, что основным продуктом реакции является 1,1-дихлор-1-силациклопентан.

2. Изучены реакции 1,1-дихлор-1-силациклопентана с хлористым сульфуром, уксусным ангидридом, магнием-бромаллилом и водной щелочью.

3. 1,1,3-трихлор-1-силациклопентан, образующийся при хлорировании 1,1-дихлор-1-силациклопентана, при взаимодействии с гриньяровым реагентом претерпевает β -распад, сопровождающийся размыканием цикла.

Институт органической химии
 им. Н. Д. Зелинского
 Академии наук СССР

Поступило
 30.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Плато, Н. А. Моммаи Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР 97, 847 (1954).
2. R. West, J. Amer. Chem. Soc. 76, 6012 (1954).
3. R. West, E. Rochow, Naturwissenschaften. 40, 142 (1953).
4. L. H. Sommer, C. Bant. J. Amer. Chem. Soc. 76, 5002 (1954).
5. А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Н. П. Сметанкина и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 947.
6. W. D. English, A. Taurins, R. V. Nicholls, Canad. J. Chem. 30, 646, (1952).
7. L. H. Sommer, G. M. Goldberg, E. Dorfman, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1083 (1946).
8. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1952, 1128.
9. P. D. George, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1585 (1953).
10. A. I. Uvala, Ber. 63, 1992 (1930).

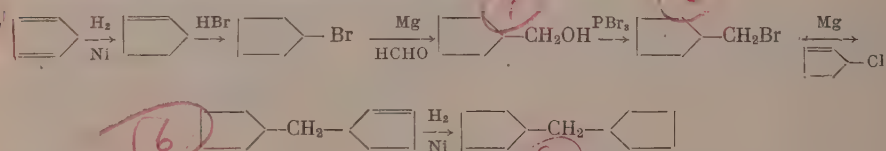
* Спектры комбинационного рассеяния света были любезно сняты Ю. П. Егоровым.

А. Ф. ПЛАТЭ и В. И. СТАНКО

ПОЛУЧЕНИЕ ДИЦИКЛОПЕНТИЛМЕТАНА И 1,3-ДИЦИКЛОПЕНТИЛПРОПАНА НА ОСНОВЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

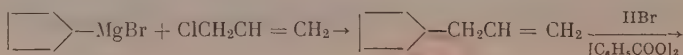
Углеводороды ряда α , ω -дициклопентилалканов, общей формулы $\text{[Cyclopentyl]}_n\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-[Cyclopentyl]}$, пока не были обнаружены в нефтях, хотя аналогичные им углеводороды с шестичленными циклами, в частности дициклогексил и его гомологи, в нефтях найдены. Возможно, это объясняется тем, что данные структуры в условиях генезиса и миграции нефти переходят в другие, более устойчивые углеводороды, поскольку было, например, показано, что дициклопентил при действии хлористого алюминия легко и количественно изомеризуется в декалин [1]. Однако возможно также, что отсутствие соответствующих эталонов не дало пока возможности обнаружить в нефтях углеводороды этого ряда. Действительно, α , ω -дициклопентилалканы изучены совершенно недостаточно и до последнего времени в литературе почти не описаны, тогда как α , ω -дициклогексилалканы изучены много лучше. С целью изучения физических свойств и спектров комбинационного рассеяния этих углеводородов мы предприняли синтез [2,3] первых членов ряда α , ω -дициклопентилалканов и, включая углеводороды, синтез которых описан в настоящей статье, получили углеводороды с двумя пятичленными кольцами общей формулы, приведенной выше, где n равняется от 0 до 5.

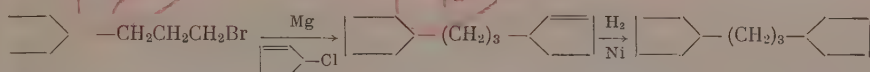
Дициклопентилметан был получен ранее Неницеску и Чоранеску [4] по следующей методике: при взаимодействии хлорангидрида цикlopentanкарбоновой кислоты с цикlopентеном в присутствии циклогексана в качестве растворителя сперва происходит присоединение хлорангидрида по двойной связи, а затем замена атома хлора на атом водорода за счет циклогексана, который в данном случае служит восстановителем. Образовавшийся дициклопентилкетон был восстановлен по Клемменсену. Нам казалось, что при таком методе синтеза возможна частичная изомеризация пятичленного цикла в шестичленный и поэтому мы избрали другой путь, исходя из цикlopентадиена, при котором, как нам казалось, изомеризация циклов произойти не могло:



Действительно, константы полученного дициклопентилметана несколько отличаются от приведенных в литературе.

Синтез ранее неопisanного 1,3-дициклопентилпропана был осуществлен по следующей схеме:





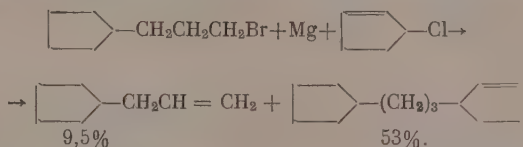
На стадии взаимодействия 1-бром-3-циклопентилпропана с магнием и Δ^2 -циклопентенилхлоридом наряду с получением 3-(Δ^2 -циклопентенил)-

Т а б л и ц а

Физические свойства α, ω -дициклопентилалканов

| Наименование углеводородов | Т. кип. в °C (при 10 мм рт. ст.) | n_D^{20} | d_4^{20} | Лит. ссылка |
|----------------------------|--|------------|------------|------------------|
| Дициклопентил | 64,5—64,6 | 1,46429 | 0,8656 | [5] |
| Дициклопентилметан | 83,3—83,4 | 1,46777 | 0,8675 | Настоящая работа |
| 1,2-Дициклопентилэтан | 99,2—99,3 | 1,46628 | 0,8620 | [2] |
| 1,3-Дициклопентилпропан | 115,4 | 1,46658 | 0,8611 | Настоящая работа |
| 1,4-Дициклопентилбутан | 130,3—130,4 | 1,46727 | 0,8606 | [3] |
| 1,5-Дициклопентилпентан | 143,2—143,3 | 1,46816 | 0,8604 | [3] |

1-циклопентилпропана наблюдалось также образование аллилциклопентана, аналогично случаю, описанному нами ранее [3]. Реакция проходит по следующей схеме:



В таблице приведены физические константы полученных нами α, ω -дициклопентилалканов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклопентен был получен частичной гидрогенизацией циклопентадиена [6]. Бромциклопентан был получен присоединением бромистого водорода к циклопентену.

Синтез дициклопентилметана. Из 298 г (2 мол) бромциклопентана и 49 г (2,01 г-атома) магния в 800 мл абсолютного эфира был получен реактив Гриньяра, при действии на который газообразного формальдегида было получено 103 г (51,5%) циклопентилкарбинола со следующими константами: т. кип. 106—108° (82 мм) или 59—60° (20 мм); n_D^{20} 1,4575; d_4^{20} 0,9322. Лит. данные [7]: т. кип. 162—162,5°; n_D^{20} 1,4579; d_4^{20} 0,9313.

Из 86 г (0,86 мол) циклопентилкарбинола и 86 г (0,32 мол) трехбромистого фосфора было получено [7] 46 г (33%) циклопентилметилбромид. Была собрана фракция с т. кип. 58—62° (20 мм); n_D^{20} 1,4859; d_4^{20} 1,2920. Литературные данные [7]: т. кип. 56—57° (17 мм).

Δ^2 -Циклопентенилциклопентилметан. К реактиву Гриньяра, полученному из 46 г (0,28 мол) циклопентилметилбромид и 7,5 г (0,31 г-атома) магния в 250 мл абсолютного эфира было добавлено при охлаждении до 0—5° 26 г (0,25 мол) Δ^2 -циклопентенилхлорида в 50 мл абсолютного эфира. Реакционная смесь размешивалась в течение 1 часа при комнатной температуре и 1 час при температуре кипения эфирного раствора. После обычной обработки реакционной смеси водой и разбавленной серной кислотой, эфирный раствор был высушен, эфир отогнан и продукт реакции был перегнан на колонке эффективностью 45 теоретических тарелок с медной насадкой. При этом было выделено 5 г ди- Δ^2 -циклопентенила и 16 г (42%, считая на Δ^2 -циклопентенилхлорид) Δ^2 -циклопент-

тенилциклопентилметана со следующими константами: т. кип. 80,5—80,7° (11 мм); n_D^{20} 1,4778; d_4^{20} 0,8813; найдено MR 48,16; вычислено для $C_{11}H_{18}F$ MR 48,13. Δ^2 -Циклопентенилциклопентилметан (16 г) был прогидрирован на холоду в растворе 50 мл ацетона над 5 г скелетного никеля в автоклаве при давлении 75—80 атм. Отмытый от ацетона и высушенный дициклопентилметан был подвергнут хроматографической очистке над 20 г силикагеля, после чего 14 г полученного углеводорода были разогнаны на колонке с медной насадкой эффективностью 45 теоретических тарелок: с целью дополнительной очистки углеводород был еще раз пропущен над 15 г силикагеля.

Дициклопентилметан имел следующие свойства: т. кип. 83,3—83,4° (10 мм); n_D^{20} 1,46777; d_4^{20} 0,8675; найдено MR 48,60; вычислено для $C_{11}H_{20}$ MR 48,60. Литературные данные [4]: т. кип. 208—210°; n_D^{20} 1,46974; d_4^{20} 0,8710. Несколько завышенные константы, приведенные Ненпеску и Чоранеску, вероятно, могут быть объяснены примесью изомера с шестичленным циклом.

Найдено %: С 86,94; 87,08; Н 13,20; 13,10
 $C_{11}H_{20}$. Вычислено %: С 86,84; Н 13,16

Синтез 1,3-дициклопентилпропана. Аллилциклопентан (56 г, выход 51% от теорет.) был получен из 24,3 г (1 г-атома) магния, 149 г (1 мол) бромциклопентана и 76,5 г (1 мол) хлористого аллила. Свойства аллилциклопентана следующие: т. кип. 125,8—126,1° (751 мм); n_D^{20} 1,4409; d_4^{20} 0,7931. Литературные данные [8]: т. кип. 125,8—126,5° (737 мм); n_D^{20} 1,4408; d_4^{20} 0,7939.

1-Бром-3-циклопентилпропан. Через раствор 5 г (0,03 мол) перекиси бензола в 56 г (0,51 мол) аллилциклопентана, приготовленный в трехгорлой колбе с газоподводящей трубкой, обратным холодильником и термометром, в течение 4 час. пропускали быстрый ток бромистого водорода, поддерживая путем охлаждения колбы температуру реакционной смеси при 20—30°. Реакционная смесь была промыта содой и водой и высушена хлористым кальцием, после чего была перегнана в вакууме. Было получено обратно 12 г аллилциклопентана и было выделено 66 г (86% на прореагировавший аллилциклопентан) смеси бромидов, кипящей при 109—116° (37 мм). Для разделения бромидов эта смесь была разогнана в вакууме на колонке со стеклянной насадкой эффективностью 15 теоретических тарелок, причем было выделено 16 г (20,9% от теорет.) 2-бром-1-циклопентилпропана и 46 г (60,3% от теорет.) 1-бром-3-циклопентилпропана. 2-бром-1-циклопентилпропан имел: т. кип. 99,5° (30 мм); n_D^{20} 1,4818; d_4^{20} 1,2126; найдено MR 44,88; вычислено для $C_8H_{15}Br$ MR 44,71; 1-бром-3-циклопентилпропан — т. кип. 108,5° (30 мм), n_D^{20} 1,4842; d_4^{20} 1,2227; найдено MR 44,70; вычислено для $C_8H_{15}Br$ MR 44,71.

Если присоединять бромистый водород к аллилциклопентану в отсутствие перекиси бензола при —25—30°, то с выходом 61% образуется 2-бром-1-циклопентилпропан с указанными выше константами [5].

1-(Δ^2 Циклопентенил)-3-циклопентилпропан. Из 42 г (0,22 мол) 1-бром-3-циклопентилпропана и 5,3 г (0,22 г-атома) магния в 200 мл абсолютного эфира был получен реактив Гриньяра, к которому при охлаждении до 0—5° был добавлен 21 г (0,21 мол) Δ^2 -циклопентенилхлорида в 100 мл абсолютного эфира. Комплекс перемешивали 30 мин. при комнатной температуре и 30 мин. при температуре кипения эфирного раствора. На следующий день реакционная масса была разложена водой и разбавленной соляной кислотой. После отгонки эфира из продукта реакции в результате разгонки были выделены две фракции: фракция I (6 г) с т. кип. 30—45° (24 мм) и фракция II (29 г) с т. кип. 130—145° (24 мм). Из фракции I при разгонке на колонке эффективностью 45 теоретических тарелок

лок было получено 2,3 г (10%) аллилциклопентана с т. кип. $126,2^{\circ}$ (763 мм); n_D^{20} 1,4409; d_4^{20} 0,7928. Литературные данные см. выше. Из фракции II при разгонке в вакууме на той же колонке было выделено 21 г (53%) 1-(Δ^2 -циклопентенил)-3-циклопентилпропана со следующими константами: т. кип. $113,1^{\circ}$ (9 мм); n_D^{20} 1,4754 d_4^{20} 0,8774; найдено MR 57,20; вычислено для $C_{13}H_{22}$ MR 57,36.

1-(Δ^2 -циклопентенил)-3-циклопентилпропан (21 г) был прогидрирован в растворе 25 мл ацетона с 5 г скелетного никеля в автоклаве на холоду при давлении 74—80 атм. После отмывки от ацетона углеводород был подвергнут хроматографической очистке над 20 г силикагеля. Было получено 19,5 г 1,3-дициклопентилпропана, который был перегнан на колонке в 45 теоретических тарелок и повторно пропущен над 15 г силикагеля. 1,3-Дициклопентилпропан имел следующие свойства: т. кип. $115,4^{\circ}$ (10 мм); n_D^{20} 1,46658; d_4^{20} 0,8611; найдено MR 57,96; вычислено для $C_{13}H_{24}$, MR 57,82.

Найдено %: С 86,67; 86,59; Н 13,43; 13,37
 $C_{13}H_{24}$. Вычислено %: С 86,67; Н 13,33

ВЫВОДЫ

1. Описан новый метод синтеза дициклопентилметана, исходя из циклопентадиена.

2. Получены следующие не описанные в литературе углеводороды с двумя пятичленными циклами: 1,3-дициклопентилпропан, Δ^2 -циклопентенилциклопентилметан и 1-(Δ^2 -циклопентенил)-3-циклопентилпропан.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Турова-Поляк, И. Е. Соснина, Е. Г. Трещова, Ж. общ. химии 23, 1111 (1953).
2. А. Ф. Платэ и В. И. Станко, Докл. АН СССР 113, 616 (1957).
3. А. Ф. Платэ и В. И. Станко, Докл. АН СССР 114, 339 (1957).
4. С. D. Nenitzescu, E. Cioganescu, Ber., 69, 1820 (1936).
5. В. И. Станко и А. Ф. Платэ, Изв. АН СССР Отд. хим. н. 1959, № 1.
6. А. Ф. Платэ и В. И. Станко, Изв. АН СССР Отд. хим. н. 1956, 1149.
7. C. R. Noller, R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 48, 1080 (1926).
8. А. Ф. Платэ и Е. М. Мильвицкая, Уч. зап. МГУ 132, 240 (1950).

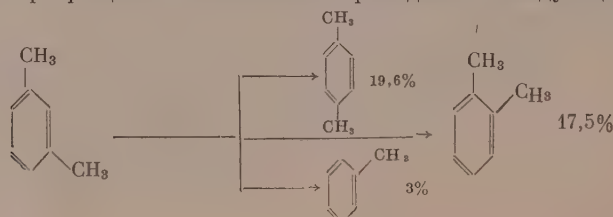
Н. И. ШУЙКИН, Е. Д. ТУЛУПОВА и З. П. ПОЛЯКОВА

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАКСИЛОЛА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Изучению условий контактной изомеризации метаксилола уделяется в настоящее время большое внимание как зарубежными, так и русскими учеными. Постановка этой задачи обусловлена необходимостью повысить ресурсы параксилола — исходного углеводорода для производства искусственного волокна.

В 1954—1956 гг. в литературе появились работы по исследованию реакции изомеризации метаксилола в контакте с синтетическим алюмосиликатным катализатором [1—3]. Бедекер и Эрнер [1] исследовали реакцию парофазной изомеризации технической смеси ксилолов при 515° и атмосферном давлении и получили катализаты, обогащенные на 11,6% параксилолом. Кроме того, в работе этих авторов показано, что увеличение объемной скорости в два раза (с 0,6 до 1,2 час⁻¹) не оказывает существенного влияния на выход параксилола, а уменьшение давления способствует снижению протекания побочных реакций. Сулимов с соавторами [2] подвергали изомеризации техническую смесь ароматических углеводородов состава C₈, содержащую от 4 до 6% параксилола, а также чистый метаксилон, и установили, что при 500° и атмосферном давлении содержание параксилола в катализате близко к равновесной концентрации. Мамедалиев, Топчиев и др. [3] проводили изомеризацию метаксилола в условиях пониженного давления (50 мм рт. ст.) при 450° и получили изомеризат, содержащий 21,8% параизомера. Питтс и Ковнор [4] установили, что в присутствии платинированного алюмосиликата при 482° и давлении водорода 12,5 атм метаксилон также претерпевает изомеризацию с образованием параксилола в количестве, составлявшем 82,3% от равновесного состава. В литературе имеется также ряд патентов [5] и обзорная статья [6], посвященные проблеме получения параксилола.

Целью настоящего исследования являлось изучение условий изомеризации метаксилола в контакте с гумбрином (Грузинск. ССР) и синтетическим алюмосиликатным катализатором, полученным с Уфимского нефтеперерабатывающего завода, а также с окисью алюминия при различных температурах и давлениях. Кроме того, были исследованы те же контакты с содержанием небольших количеств отложенной на них мелкодисперсной платины (от 0,5 до 1%). На основании литературных данных и экспериментального материала, представленного в настоящей статье, можно заключить, что для изомеризации метаксилола в параизомер наиболее подходящими и доступными контактами являются алюмосиликаты (природный и синтетический). Из исследованных нами катализаторов наиболее эффективным оказался активированный гумбрин, в присутствии которого при 450°, атмосферном давлении и объемной скорости 0,5 час⁻¹ превращения метаксилола проходят по следующей схеме:



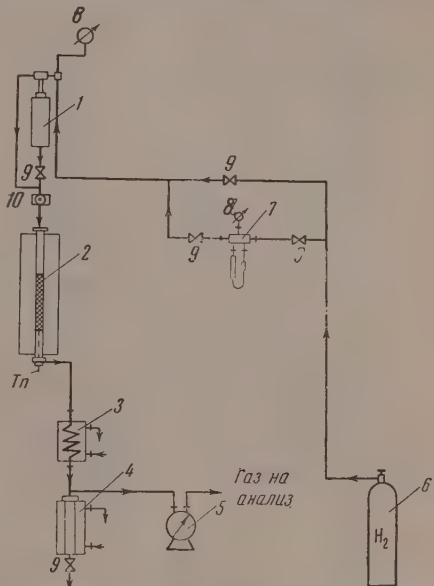
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по изомеризации проводились с чистым метаксилолом, полученным с Харьковского коксохимического завода со следующими свойствами: т. кип. 137° (740 мм); $n_D^{20} 1,4973$; $d_4^{20} 0,8642$.

Окись алюминия была приготовлена осаждением 12%-ным раствором гидроокиси аммония молярного раствора нитрата алюминия при комнатной температуре. Осадок гидроокиси алюминия промывался дистиллированной водой до полного удаления NO_3^- . Гумбрин предварительно был обработан кипячением с 20%-ной соляной кислотой в течение 4 час., после чего он промывался дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора*. После такой обработки осадки высушивались при 110° , а затем формовались в виде цилиндров высотой и диаметром 4 мм. Гумбрин и синтетический алюмосиликатный катализатор предварительно прокаливались при 500° в муфельной печи. Катализаторы, содержащие платину, готовились пропитыванием носителя разбавленным раствором платинохлористоводородной кислоты при комнатной температуре. После пропитывания они высушивались при 110° и затем восстанавливались электролитическим водородом при 300° .

Опыты при атмосферном и пониженном давлениях проводились в обычной лабораторной аппаратуре проточного типа, а под давлением водорода — в проточной установке упрощенного типа, изображенной на фиг. 1.

Реактор 2 представляет собой стальную цельнотянутую трубку с внутренним диаметром 22 мм, заключенную в блок из алюминиевой бронзы, обогреваемый при помощи электропечи. Температура измерялась термопарой, помещенной в карман реактора, и поддерживалась на необходимом уровне электронным регулятором с точностью регулирования $\pm 3^{\circ}$. Метаксилол загружался в стальной цилиндр (капельница 1). Скорость подачи исходного ксилола регулировалась вентилем. Водород в требуемом количестве подавался в реактор через специальный реометр 7, отградуированный для замера водорода при давлении, применяемом в опыте. Продукты катализа поступали в змеевиковый конденсатор 3 и далее — в сепаратор-приемник 4, где происходило отделение жидких продуктов реакции от газообразных. Последние направлялись через газовые часы 5 в газометр для анализа или в атмосферу. Во всех случаях в реакторе находилось 100 мл катализатора. Объемная скорость подачи метаксилола принята равной $0,5 \text{ час}^{-1}$. Каждый опыт проводился с 50 г метаксилола.



Фиг. 1. Проточная установка для проведения опытов под давлением (тип II): 1 — капельница; 2 — реактор; 3 — конденсатор; 4 — приемник; 5 — газовые часы; 6 — баллон с H_2 ; 7 — реометр; 8 — манометр; 9 — вентиль; T_n — термопара; 10 — смотровое стекло

* После обработки соляной кислотой гумбрин имел следующий состав: SiO_2 — 86,98%, Al_2O_3 — 4,14%, Fe_2O_3 — 0,56%, MgO — 1,27%, CaO — 1,33%, TiO_2 — 0,41%, H_2O — 1,66. Потери при прокаливании 5,54%.

Таблица 1

Характеристика изомеризаторов, полученных при контактировании метаксилола с алюмосиликатными катализаторами

| № опыта | Катализатор | Температура в °С (p в атм) | Выход жидк. катализата в % | Фракционный и индивидуальный состав катализатов в % | | | | | | | | | | Потери | |
|---------|---|----------------------------------|----------------------------------|---|----------|----------|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|----------|----------|----------|--------|----------|
| | | | | до 108° | 108—112° | 112—135° | 135—140° | | | 140—145° гл. обра- ботки | 145—154° | 154—160° | 160—165° | | 165—170° |
| | | | | | | | органе- лический | паракси- ловый | метакси- ловый | | | | | | |
| 1 | Синтетический | 500 (1) | 94,0 | 1,0 | 11,4 | 2,6 | 8,0 | 15,0 | 33,5 | 12,5 | 1,6 | 0,8 | 7,2 | 5,0 | 1,4 |
| 2 | Гумбрин | 400 (1) | 98,8 | — | — | 2,2 | 7,0 | 12,3 | 67,0 | 9,0 | — | — | — | — | 2,5 |
| 3 | Та же порция | 450 (1) | 98,0 | — | 3,0 | 0,4 | 11,1 | 19,6 | 58,3 | 6,4 | — | — | — | — | 1,2 |
| 4 | Гумбрин (свежий) | 500 (1) | 97,5 | 0,6 | 4,7 | 1,7 | 5,6 | 20,0 | 53,3 | 8,5 | 0,6 | 0,7 | 2,5 | — | 1,8 |
| 5 | Та же порция | 500 (1) | 98,0 | 0,5 | 5,0 | 1,5 | 7,7 | 15,0 | 58,9 | 9,6 | — | — | — | — | 1,8 |
| 6 | Та же порция после ре- генерации | 500 (1) | 97,5 | 0,2 | 3,8 | 2,0 | 10,9 | 17,8 | 50,0 | 6,5 | 1,6 | 2,7 | 3,7 | — | 0,8 |
| 7 | Та же порция после ре- генерации | 527 (1) | 37,3 | 0,2 | 5,0 | 1,5 | 6,1 | 18,6 | 52,0 | 5,7 | 1,8 | 2,1 | 3,5 | 1,2 | 2,3 |
| 8 | Та же порция после ре- генерации | 550 (1) | 94,2 | 0,3 | 9,1 | 1,1 | 11,7 | 17,3 | 46,1 | 2,6 | 1,5 | 1,2 | 6,0 | 1,1 | 2,0 |
| 9 | Гумбрин (свежий) | 400 (15) | 98,5 | 0,5 | 1,3 | 1,0 | 9,6 | 12,0 | 64,5 | 9,5 | — | — | — | — | 1,6 |
| 10 | Та же порция | 450 (15) | 98,0 | 0,3 | 2,0 | 0,8 | 8,2 | 13,0 | 60,0 | 8,2 | 1,4 | 1,4 | 2,3 | — | 2,4 |
| 11 | Та же порция | 500 (15) | 97,5 | 0,5 | 4,5 | 1,3 | 9,0 | 13,2 | 60,1 | 2,8 | 1,4 | 1,3 | 2,3 | 1,5 | 2,2 |
| 12 | Гумбрин (свежий) | 450 (50 мм) | 99,5 | — | — | 0,3 | 7,1 | 15,6 | 64,6 | 9,8 | — | — | — | — | 2,6 |
| 13 | 0,5% Pt—гумбрин | 500 (1) | 97,3 | — | 5,9 | 0,9 | 9,4 | 12,9 | 56,7 | 5,5 | 1,7 | 1,2 | 4,0 | — | 1,8 |
| 14 | 0,5% Pt—гумбрин | 500 (15) | 97,5 | 0,3 | 8,6 | 1,8 | 11,0 | 15,0 | 42,4 | 6,9 | 0,5 | 1,2 | 2,9 | 7,0 | 2,4 |
| 15 | 1% Pt—синтет. алюмо- силикат | 400 (1) | 98,0 | 0,7 | 4,7 | 2,1 | 7,0 | 14,3 | 50,0 | 10,0 | 2,0 | 1,6 | 3,0 | 2,5 | 2,1 |
| 16 | 1% Pt—синтет. алюмо- силикат | 450 (1) | 97,5 | 0,8 | 9,0 | 0,9 | 8,3 | 16,4 | 49,2 | 2,1 | 0,9 | 1,4 | 4,0 | 4,8 | 2,4 |
| 17 | 1% Pt (синтет. алюмо- силикат, свежая пор- ция) | 500 (1) | 95,0 | 1,7 | 12,4 | 2,0 | 6,3 | 18,8 | 38,0 | 6,5 | 1,2 | 1,0 | 6,0 | 4,9 | 1,2 |

Жидкие продукты изомеризации подвергались фракционированной разгонке на колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок. В полученных фракциях определялись коэффициент лучепреломления и удельный вес. Углеводородный состав ксилольных фракций устанавливался при помощи спектров комбинационного рассеяния * и методом нитрования [7] с последующим определением метаизомера в виде три-

Таблица 2

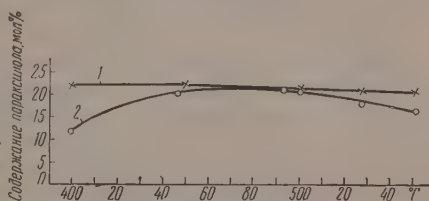
Превращения метаксилола в контакте с Al_2O_3 и 1% $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$

| № опыта | Катализатор | Темп. опыта в °C | Давление (р в атм) | Выход жидк. ката- лизата в % | Состав катализата* в % | | | | |
|---------|-------------------------------|---------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| | | | | | толуол | ортокси- лол | пара- ксилол | мета- ксилол | триметил- бензол |
| 1 | Al_2O_3 | 500 | (1) | 98,0 | — | — | 3,0 | 97,0 | — |
| 2 | Al_2O_3 | 500 | (15) | 96,6 | — | — | 5,0 | 95,0 | — |
| 3 | 1%Pt- Al_2O_3 | 500 | (1) | 94,0 | 5,5 | 8,9 | 13,2 | 65,7 | 2,5 |
| 4 | 1%Pt- Al_2O_3 | 500 | (15) | 94,0 | 4,7 | 9,3 | 11,6 | 63,4 | 5,5 |

* В табл. 2 не учтены головная (до 108°) и промежуточная фракции, которые в различных опытах составляли от 1 до 5%.

нитропроизводного после кристаллизации его из ацетона. Параксилон определялся после кристаллизации из этилового спирта его 2,3- и 2,6-динитропроизводных. Количество ортоизомера определялось по разности. Выделявшийся газ анализировался в аппарате Орса-Лунге. Газ, полученный в опытах с гумбрином, проведенных при 500° и атмосферном давлении, состоял только из метана. В опытах, проведенных при 500° под давлением водорода, отходящий газ состоял из водорода (90,6%) и метана (9,4%). Характеристика полученных катализаторов и их состав приводятся в табл. 1 и 2. Изменение содержания параксилола в изомеризатах, полученных при контактировании метаксилола с гумбрином, в зависимости от температуры показано на фиг. 2.

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что среди исследованных контактов наиболее активным для проведения изомеризации метаксилола оказался гумбрин. Оптимальными условиями реакции являются: температура 450°, давление — атмосферное, объемная скорость подачи исходного метаксилола 0,5 час⁻¹. В катализате, полученном в этих условиях (опыт 3, табл. 1), было найдено по спектру комбинационного рассеяния 19,6% параксилола. В качестве побочного продукта было выделено 3,0% толуола. Катализат выкипал в пределах 108—145°. Выход его составлял 98,0%. При 500° и прочих одинаковых условиях выход параизомера достигает 97,1% от равновесной концентрации. Однако при этой температуре повышается выход побочных продуктов реакции: из катализата



Фиг. 2. Изменение содержания параксилола в катализатах в зависимости от температуры (катализатор — гумбрин): 1 — расчетные данные; 2 — экспериментальные данные

* Исследование спектров комбинационного рассеяния производилось Ю. П. Егоровым и И. П. Яковлевым, за что авторы выражают им благодарность.

было выделено 4,7% толуола и 2,5% мезитилена (см. опыт 4 табл. 1). Баланс процесса при 500° следующий:

| | |
|---------------------------------------|-------|
| жидкого катализата получено | 97,5% |
| кокса » | 1,2% |
| газа » | 0,3% |
| потери составляли | 1,0% |

Кривая 2, представленная на фиг. 2, показывает, что при температурах 450—500° содержание параксилола в изомеризате достигает почти равновесной концентрации [8]. Дальнейшее повышение температуры ведет к снижению выхода параизомера за счет образования побочных продуктов реакции.

Серьезного внимания заслуживают результаты, полученные при проведении реакции в условиях пониженного давления (50 мм рт. ст.) при 450° (опыт 12 табл. 1). В этом случае было получено почти 100% жидкого катализата, в котором найдено 15,6% параксилола.

Гумбриновый контакт можно подвергать регенерации воздухом при 500°, после чего его изомеризирующая способность почти полностью восстанавливается (опыты 6—8 табл. 1). Применение давления водорода способствовало образованию толуола и ароматических углеводородов состава C_9 (опыты 9—11 и 14 табл. 1). Синтетический алюмосиликат оказался более агрессивным контактом по сравнению с гумбрином. В аналогичных условиях реакции он в большей степени способствовал образованию побочных продуктов (опыты 1, 15—17 табл. 1), а также усиливал газобразование.

Результаты опытов 13—17 (табл. 1) показали, что введение платины в алюмосиликатные контакты не способствует более гладкому течению реакции изомеризации, вследствие чего в использовании их для поставленной цели нет необходимости. Характеристика катализаторов, полученных при исследовании превращений метаксилола в контакте с Al_2O_3 и 1% Pt— Al_2O_3 , приведена в табл. 2.

Результаты опытов, приведенных в табл. 2, показывают, что в контакте с Al_2O_3 метаксилол претерпевает лишь незначительную изомеризацию с образованием от 3 до 5% параксилола. Введение в Al_2O_3 платины в количестве 1% существенно повышает степень превращения метаксилола. В этом случае наряду с изомерными ксилолами в катализатах обнаружено от 4,7 до 5,5% толуола, до 9,3% ортоксилола и от 2,5 до 5,5% триметилбензолов. Однако в указанных условиях выход параксилола не превышает 66,0% от равновесной концентрации. Из данных табл. 2 можно видеть, что платинированный глинозем является менее подходящим контактом реакции изомеризации метаксилола, чем гумбрин.

ВЫВОДЫ

1. Изучены условия изомеризации метаксилола в контакте с гумбрином и синтетическим алюмосиликатным катализатором при различных температурах и давлениях.

2. В присутствии гумбрина реакция изомеризации метаксилола наиболее гладко протекает при 450°, атмосферном давлении и объемной скорости 0,5 час⁻¹. Выход параксилола в этих условиях достигает 91,2% от равновесного состава.

3. Уменьшенное давление (50 мм рт. ст.) способствует полному устранению нежелательных реакций метилирования и деметилирования и позволяет получить до 100% жидкого катализата с содержанием 15,6% параксилола. Применение давления водорода (15 атм) осложняет реакцию изомеризации побочными процессами.

4. Синтетический алюмосиликат является менее эффективным контактом по сравнению с гумбрином, вследствие того, что он в большей

степени способствует протеканию побочных реакций и усиливает газообразование.

5. В присутствии $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ метаксилол при 500° также претерпевает изомерные превращения в орто- и параизомеры, однако при этом имеет место образование толуола (до 5,5%) и триметилбензолов (до 2,5%).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.IV.1957

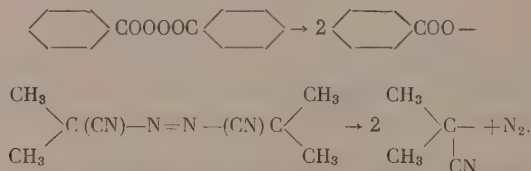
ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. Boedeker, W. E. Egner, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3591 (1954).
2. А. Д. Сулимов, В. И. Каржев, Т. В. Жоховская, В. М. Олевский, Е. Г. Вендельштейн, Е. И. Сильченко, Н. В. Шаволина и А. А. Войтехов, Химия и технология топлива, № 1, 33 (1956).
3. Ю. Г. Мамедалиев, А. В. Топчиев и Г. М. Мамедалиев, Докл. АН СССР **106**, 1027 (1956).
4. P. M. Pitts, J. E. Connor, L. W. Leum, Industr. and Engng. Chem. **47**, 770 (1955).
5. Амер. пат. 2632779 24 III 1953; Chem. Abstrs. **48**, 2096 (1954); амер. пат. 2656397, 20 X, 1953; РЖХим № 23, 258 (1954); амер. пат. 2695323, 23 XI, 1954; РЖХим № 23, 396 (1955); Англ. пат. 695947, 19 VIII, 1953; Chem. Abstrs. **48**, 8821 (1954); Франц. пат. 1082941, 22 VI, 1953; Chem. Zbl. № 42, 11598 (1956).
6. H. W. Haines, J. M. Powers, R. B. Bennet, Industr. and Engng. Chem. **47**, 1096 (1955).
7. J. Mlodecka, Przem. Chem. **11**, 315 (1955); РЖХим № 7, 264 (1956).
8. W. J. Taylor, D. D. Wagman, M. G. Williams, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards **37**, 95 (1946).

В. В. КОРШАК, С. В. РОГОЖИН и Т. А. МАКАРОВА

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ БИВАЛЕНТНЫХ ИНИЦИАТОРОВ

То обстоятельство, что природа инициатора оказывает огромное влияние на процесс полимеризации, определяя в известной степени как условия проведения реакции, так и свойства образующегося полимера, нашло всеобщее признание. Этим объясняется большое количество исследований, проводимых в этом направлении [1]. Однако все эти многочисленные работы посвящены исследованию полимеризации в присутствии инициаторов, дающих при своем распаде одновалентные радикалы. Примерами таких инициаторов являются такие широко известные вещества, как перекись бензоила, азо-бис-изобутиронитрил, гидроперекись кумола и другие, которые при нагревании распадаются с образованием одновалентных радикалов, по реакции:

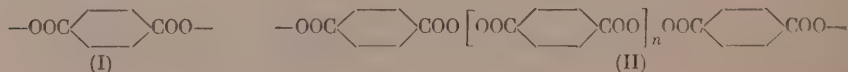


Применение инициаторов, дающих при своем распаде бивалентные и поливалентные радикалы, находится еще в зачаточном состоянии и в литературе имеются лишь отдельные сообщения по этому вопросу. Так, можно указать на работы Шоу, Леонарда и Тобольского [2], Сметса и Вудворда [3], применявших перекись фталоила, Валчера [4], использовавшего перекись полиметилметакрилата, и Брейтенбаха и Кастля [5], применявших эфиры пиразолинтрикарбоновой кислоты и др.

С целью изучения особенности полимеризации в присутствии бивалентных инициаторов мы исследовали реакцию полимеризации стирола в присутствии перекиси фталоила и перекиси терефталойла. Указанные перекиси были получены из соответствующих хлорангидридов кислот и перекиси натрия [6] и представляли белые порошки, нерастворимые в обычных органических растворителях, легко взрывающиеся при нагревании или ударе. Принято считать, что эти перекиси имеют полимерное строение [2]. В случае перекиси терефталойла строение ее, вероятно, можно представить следующим образом:



Поэтому и строение радикалов, образующихся из этих перекисей, очевидно, может быть представлено как в мономерной (I), так и полимерной (II) формах:



Полученные результаты при полимеризации стирола с указанными инициаторами (табл. 1 и 2) показывают, что перекиси терефталевой и фталевой кислот иницируют реакцию полимеризации стирола, однако, в связи с тем что они практически не растворяются в стироле, скорость реакции значительно меньше, чем в случае иницирования полимеризации перекисью бензоила. Рассмотрение полученных результатов показы-

Таблица 1

| № по пор. | Время в часах | Инициатор * | | | | | | | | |
|-----------|---------------|--------------------|----------------|------------------|-----------------------|-------------|------------------|--------------------|-------------|------------------|
| | | перекись бензоила | | | перекись терефталонла | | | перекись фталонла | | |
| | | выход полимера в % | $\eta_{уд}$ ** | молекулярный вес | выход полимера в % | $\eta_{уд}$ | молекулярный вес | выход полимера в % | $\eta_{уд}$ | молекулярный вес |
| 1 | 1 | 20 | 0,15 | 17000 | 0,66 | 0,71 | 82000 | 2,44 | 0,86 | 99500 |
| 2 | 3 | 51 | 0,15 | 17000 | 1,39 | 1,05 | 121000 | 4,27 | 0,96 | 111000 |
| 3 | 6 | 97 | 0,16 | 18500 | 3,12 | 1,36 | 157000 | 6,64 | 1,16 | 134000 |
| 4 | 12 | 100 | 0,19 | 22000 | 9,49 | 1,32 | 153500 | 11,59 | 1,23 | 142000 |
| 5 | 24 | 100 | 0,17 | 19600 | 14,25 | 1,91 | 222000 | 16,11 | 1,39 | 161000 |

* Количество инициатора во всех опытах было равно 0,25 мол. %; температура полимеризации 80°.

** Вязкость определялась для 0,5%-ных растворов в бензоле.

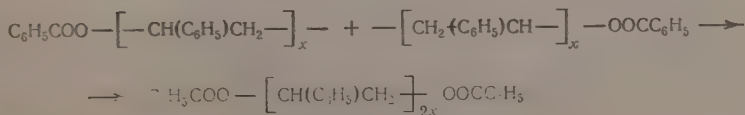
Таблица 2

| № по пор. | Время в часах | Инициатор * | | | | | | | | |
|-----------|---------------|--------------------|-------------|------------------|-----------------------|-------------|------------------|--------------------|-------------|------------------|
| | | перекись бензоила | | | перекись терефталонла | | | перекись фталонла | | |
| | | выход полимера в % | $\eta_{уд}$ | молекулярный вес | выход полимера в % | $\eta_{уд}$ | молекулярный вес | выход полимера в % | $\eta_{уд}$ | молекулярный вес |
| 1 | 6 | 100 | 0,20 | 23100 | 11,60 | 0,81 | 93600 | 5,03 | 0,83 | 95900 |
| 2 | 12 | 100 | 0,17 | 19600 | 28,00 | 1,04 | 124700 | 18,20 | 1,01 | 116700 |
| 3 | 24 | 100 | 0,20 | 23100 | 61,00 | 1,55 | 179000 | 45,20 | 1,24 | 143200 |

* Температура полимеризации 100°.

вает, что полимеризация в присутствии перекиси терефталонла и перекиси фталонла отличается от полимеризации, протекающей в присутствии перекиси бензоила, тем, что имеет место постоянный и непрерывный рост молекулярного веса полимера в течение всего времени полимеризации и благодаря этому получают полимеры значительно более высокого молекулярного веса.

Эту особенность процесса полимеризации в присутствии бивалентных инициаторов, вероятно, можно объяснить следующим образом. Основной причиной обрыва цепи в процессе радикальной полимеризации является рекомбинация, т. е. соединение двух растущих макромолекул своими активными концами. В случае полимеризации, иницированной перекисью бензоила, рекомбинация приводит к обрыву цепи, т. е. к образованию макромолекулы, не способной к дальнейшему росту:



Подобная же реакция в случае бивалентного инициатора не приводит к обрыву цепи, так как продукт рекомбинации, так же как и исходные макромолекулы, остается активной молекулой, имеющей на обоих концах цепи свободные валентности и поэтому продолжающей и дальше свой рост в обе стороны. Благодаря этому реакция рекомбинации не мешает процессу роста цепи и последний имеет место во все время реакции полимеризации, приводя к образованию весьма высокомолекулярных полимеров. Образование одновалентных радикалов за счет концевых групп полимерных перекисей, вероятно, из-за их относительно небольшого количества не оказывает сильного влияния на общую картину полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перекись терефталевой кислоты была приготовлена обработкой бензольного или эфирного раствора хлорангидрида кислоты водным раствором перекиси натрия. Хлорангидрид терефталевой кислоты получали по методу, описанному для хлорангидрида фталевой кислоты [7]. Для получения перекиси к 10%-ному водному раствору уксуснокислого натрия, охлажденному до 0°, добавляли рассчитанное эквимолекулярное количество перекиси натрия (5%-ный избыток). При энергичном перемешивании к охлажденной смеси приливали охлажденный раствор хлорангидрида *. Перемешивание продолжали 15—20 мин. Выпавший белый аморфный осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой, спиртом и наконец эфиром. Высушенная при комнатной температуре перекись не растворяется в обычных растворителях; взрывается при ударе и нагревании до 130—135°.

Таблица 3

| Температура разложения в °С | Время разложения в часах | Количество разложившейся перекиси в % |
|--------------------------------|-----------------------------|--|
| 80 | 1 | 0,6 |
| | 2 | 3,9 |
| | 3 | 5,16 |
| 100 | 2 | 12,28 |
| | 3 | 24,8 |
| | 4 | 33,83 |
| 120 | 1 | 35,38 |
| | 2 | 43,87 |
| | 3 | 60,63 |
| | 4 | 73,96 |

калия. При периодическом встряхивании смесь выдерживали в течение 3—4 час. при комнатной температуре. За это время навеска перекиси практически переходит в раствор. В смесь прибавляли 10 мл 10%-ной уксусной кислоты и выделившийся йод через 10 мин. оттитровывали 0,1 N раствором гипосульфита. Перекись, полученная по описанному методу, содержит 80—90% (от теорет.) активного кислорода; галоид отсутствует.

При нагревании при 80° и выше перекись теряет активный кислород. Для определения степени разложения был взят образец перекиси с 59,85% содержанием перекиси. Нагревание проводили в ампулах. Результаты приведены в табл. 3.

Полимеризация стирола проводилась в запаянных ампулах в атмосфере азота. Стирол предварительно промывали разбавленной щелочью, водой, су-

* При получении перекиси терефталевой кислоты с использованием эфирного раствора хлорангидрида, необходимо соблюдать большую осторожность. Полученная свежая перекись взрывается от легкого прикосновения.

шили над хлористым кальцием и перегоняли в вакууме в атмосфере азота; т. кип. $32-34^{\circ}$ (10 мм); n_D^{20} 1,5445. Количество инициатора при полимеризации оставляло 0,41 г на 1 мол стирола (0,25 мол. %). После проведения реакции полимеризации содержимое ампулы быстро охлаждали, растворяли в бензоле, и полимер высаживали метанолом (полноту высаживания определяли по прекращению появления помутнения при добавлении добавочных количеств метанола). Выпавший полимер отфильтровывали и сушили при температуре 100° до постоянного веса.

ВЫВОДЫ

1. Получены данные о влиянии природы инициаторов на течение реакции полимеризации стирола.
2. Полимеризация стирола в присутствии бивалентных инициаторов протекает более медленно и сопровождается непрерывным ростом молекулярного веса во все время процесса полимеризации. При этом образующиеся полимеры обладают более высоким молекулярным весом, чем при полимеризации с моновалентными радикалами.
3. Предложено объяснение найденным фактам.
4. Синтезирована полимерная перекись терефталоида.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
2.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

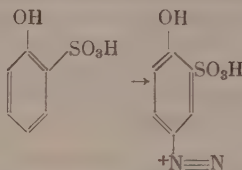
1. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 127—140.
2. H. Shah, F. Leonard, A. Tobolski, J. Polymer. Sci. 7, 537 (1951).
3. I. Smets, A. Woodward, J. Polymer Sci. 14, 126 (1954).
4. I. Waltcher, J. Polymer. Sci. 14, 411 (1954).
5. I. Breitenbach, A. Kastel, Monatsch. Chem. 84, 645 (1953).
6. H. Reisman, Z. Vanino, Ber. 27, 1511 (1894).
7. Синтезы органических препаратов, 2, 547

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. М. БЕЛИКОВ*

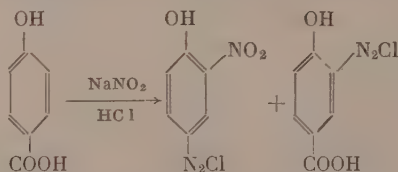
О ДИАЗОТИРОВАНИИ *p*-ОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И *p*-СУЛЬФОФЕНОЛА**

Родионов и Матвеев [1] показали, что при действии водного раствора азотистой кислоты на *o*-фенолсульфокислоту образуется соль 4-окси-3-сульфобензидиазония:



Эта реакция может представить большой интерес для промышленности полупродуктов и красителей, так как дает новый исходный материал для получения диазосоединений — фенолы. Однако область применения этой реакции, подробно исследованная Несмеяновым с сотрудниками [2] для неводных растворов фенолов, почти не исследована для наиболее технически применимых водных растворов. Кроме указанной статьи Родионова и Матвеева, в литературе имеется еще только одно сообщение Немодрука [3], который с успехом применил указанную реакцию для салициловой кислоты и 2,3-нафтолкарбоновой кислоты, получив 5-диазосалициловую кислоту и 1-диазо-2,3-нафтолкарбоновую кислоту, соответственно.

Мы исследовали отношение к водному раствору азотистой кислоты *p*-оксисбензойной кислоты, *p*-сульфофенола, *p*-диазофенола и кислоты Невиль-Винтера. При подкислении суспензии *p*-оксисбензойной кислоты в водном растворе NaNO₂ получается диазосоединение, выход которого составляет 80—90%. Для выяснения строения полученного диазосоединения мы ввели его в реакцию Зандмейера с Cu₂Cl₂. При этом были выделены *p*-хлор-*o*-нитрофенол и *m*-хлор-*p*-оксисбензойная кислота. Получение этих соединений позволяет предположить следующую схему для реакции диазотирования *p*-оксисбензойной кислоты:



Замену карбоксильной группы в *p*-оксисбензойной кислоте на нитрозогруппу при действии азотистой кислоты наблюдал Костанецкий [4]. Образование *m*-нитро-*p*-оксифенилдиазония в нашем случае, следовательно, можно объяснить нитрованием *p*-оксисбензойной кислоты в метоположение, заменой карбоксильной группы на нитрозогруппу и превращением нитрозогруппы в диазогруппу по механизму, предложенному Несмеяновым.

2-Окси-5-карбоксифенилдиазоний получается в результате нормально протекающей реакции Родионова — Матвеева. Ход реакции диазотирования зависит от характера и количества применяемой для подкисления кислоты. Так, при применении избытка соляной кислоты выход диазосоединения снижается до 40%, по-видимому, вследствие снижения растворимости *p*-оксисбензойной кислоты в реакционной смеси. При применении уксусной кислоты образуется много смолообразных продуктов; после

* Настоящая работа выполнена под руководством и при участии акад. В. М. Родионова.

** Хотя изучаемая реакция и не является диазотированием в общепринятом смысле, мы решили оставить этот термин, как отражающий именно введение диазогруппы в органическую молекулу.

проведения реакции Зандмейера получается хлорнитрофенол с выходом 31% от теорет.; хлороксибензойной кислоты при этом не образуется совсем. Диазосоединение образуется также при действии азотистой кислоты на раствор *p*-сульфофенола, приготовленный разложением диазотированной сульфаниловой кислоты, однако строение полученного таким образом диазосоединения не исследовано. *p*-Диазофенол и кислота Невиль-Винтера в реакцию Родионова—Матвеева не вступают.

Рассмотрение реакции Родионова—Матвеева в соответствии с механизмом, предложенным Несмеяновым, учитывая суммарный процесс разложения HNO_2 в воде, показывает, что для завершения реакции требуется 4 мол HNO_2 на 1 мол фенола.

Количественное определение получаемых диазосоединений производилось сочетанием с сульфобензилметилпиразолоном и оттитровыванием избытка его раствором NaNO_2 или титрованием раствором β -нафтола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диазотирование *p*-оксibenзойной кислоты. 2,76 г (0, 0,02 мол) *p*-оксibenзойной кислоты размешивали со 100 мл воды при 15°, в полученную суспензию постепенно прибавляли 5,52 г (0,08 мол) NaNO_2 ; появляется запах окислов азота и среда становится кислой на лакмус. Затем реакцию смесь постепенно подкисляли 7 мл 36%-ной соляной кислоты. Через 1—2 часа размешивания осадок *p*-оксibenзойной кислоты пропадает и раствор становится гомогенным. Выход диазосоединения составляет 80—90%.

Реакция Зандмейера. К полученному раствору диазосоединения прибавляли раствор полухлористой меди в 10%-ной соляной кислоте. Тотчас выделялся осадок комплексной соли. Смесь затем нагревали на водяной бане с обратным холодильником 3—4 часа, причем происходило выделение азота, раствор просветлялся и всплывало темное масло. Реакционную смесь затем обрабатывали двумя способами: 1) Экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промывали 10%-ным раствором KOH, щелочную вытяжку подкисляли соляной кислотой и перегоняли с водяным паром. Отгонялись желтые кристаллы *p*-хлор-*o*-нитрофенола с т. пл. 85—86°. Литературные данные [5]: т. пл. 86—87°. 2) От реакционной смеси сразу отгоняли с водяным паром хлорнитрофенол. Оставался светло-зеленый раствор, на котором плавала коричневая смола. Смолу отделяли, а раствор доводили до щелочной реакции, упаривали в 3 раза на водяной бане, отфильтровывали окись меди, фильтрат подкисляли и охлаждали. Выпадали бесцветные кристаллы *m*-хлор-*p*-оксibenзойной кислоты, которые после сублимации плавятся при 165—167°. Литературные данные [6]: т. пл. 165—166°.

Коричневая смола при охлаждении снегом может быть закристаллизована и перекристаллизована из спирта. Получаются два вещества, имеющие характер азосоединений. Одно из них красное с т. пл. 136—140° (с разложением), другое — коричневое с т. пл. 120—126° (с разложением). Оба соединения содержат хлор, не растворяются в соде, но растворяются в щелочи.

Получение раствора *p*-сульфофенола. 39 г (0,2 мол) технического сульфанилово-кислого натрия растворяли в 400 мл воды, прибавляли 20 мл концентрированной H_2SO_4 и диазотировали при 20—25° 13,8 г (0,2 мол) 100%-ного NaNO_2 . По окончании диазотирования прибавляли 60 мл концентрированной H_2SO_4 и нагревали смесь при 90° до полного разложения диазосоединения, что узнавали по прекращению выделения азота и по отсутствию красноватого окрашивания в пробе на фильтровальной бумажке с раствором резорцина.

Диазотирование *p*-сульфофенола. К полученному раствору сульфопенола при размешивании очень медленно прибавляли под уровень жидкости раствор 140 г NaNO_2 в 180 мл воды. Выход диазосоединения составляет 75—89%, при общем объеме раствора 950 мл.

ВЫВОДЫ

1. Реакция Родионова—Матвеева распространена на *p*-оксibenзойную кислоту и *p*-сульфофенол, причем получены диазосоединения с выходами: 75—90%.
2. Обработка диазосоединения, полученного из *p*-оксibenзойной кислоты по Зандмейеру привела к образованию *m*-хлор-*p*-оксibenзойной кислоты и *p*-хлор-*o*-нитрофенола. Это указывает на то, что первичными продуктами реакции являются 2-окси-5-карбоксифенилдиазоний и *m*-нитро-*p*-оксифенилдиазоний.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Родионов и В. К. Матвеев, Бер. 57, 1711 (1924).
2. Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Ж. общ. химии 9, 771 (1939); А. Н. Несмеянов и С. Т. Иоффе, Ж. общ. химии 11, 392 (1941).
3. А. А. Немодрук, Диссертация. Москва, 1952 г.
4. S. Kostanecki, см. G. Heller, Ber. 45, 675 (1912).
5. A. Faust, E. Saame, Ann. Suppl. 7, 191 (1870).
6. K. A u w e r s, Ber. 30, 1474 (1897).

В. М. БЕЛИКОВ, С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ, Э. Н. САФОНОВА,
и С. С. ЦОВИКОВ

ТЕПЛОТА ГИДРАТАЦИИ 2-НИТРОПИРРОЛА

При исследовании ультрафиолетовых спектров нитропирролов нами было обнаружено, что положение максимума поглощения в водных и в неводных растворах различно и зависит от количества воды в составе растворителя [1]. Величина сдвига максимума достигает 30 м μ . Этот эффект был приписан гидратации молекул растворенного вещества.

В настоящей работе гидратация 2-нитропиррола доказана непосредственно измерением величины ее теплового эффекта. Для этого мы использовали следующую методику.

Чтобы исключить теплоты смачивания и разрушения кристаллической решетки, вещество было заранее растворено в ледяной уксусной кислоте. Специально было показано, что ультрафиолетовый спектр 2-нитропиррола в уксусной кислоте идентичен спектрам в бензоле и спирте, что, по нашему мнению, свидетельствует об отсутствии сольватации в этих растворителях. Затем, воспользовавшись известным из литературы [2] обстоятельством, что теплота разбавления уксусной кислоты водой падает по мере увеличения количества кислоты, проходит через ноль и далее становится отрицательной, мы разбавляли полученный раствор вещества в уксусной кислоте водой таким образом, чтобы теплота смешения самой уксусной кислоты с водой была бы равна нулю. Отсутствие теплоты смешения уксусной кислоты с водой было тщательно проверено специальными опытами.

Таким образом, наблюдавшийся при разбав-

лении раствора 2-нитропиррола тепловой эффект, заключающийся в поглощении 1,7 ккал/мол, следует приписать исключительно гидратации молекул растворенного вещества. Чтобы убедиться в том, что полученная величина является именно теплотой гидратации и не включает другие тепловые эффекты, мы измерили теплоты растворения 2-нитропиррола в 28%-ной и в ледяной уксусной кислоте. Разность между этими теплотами, как и следовало ожидать, оказалась близкой к приведенному выше значению теплоты гидратации. Мы считаем, таким образом, что наблюдавшиеся изменения в спектре 2-нитропиррола объясняются химическим взаимодействием его с водой.

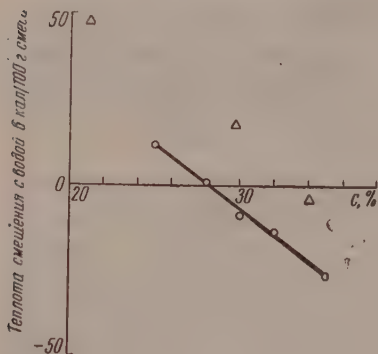
При определении теплот смешения уксусной кислоты с водой мы обнаружили несовпадение наших данных с данными Сандонини [2] (треугольники на фиг. 1). Как следует из наших измерений, теплота смешения уксусной кислоты с водой равна нулю при 28% уксусной кислоты по весу в конечной смеси. Это несовпадение, по-видимому, можно отнести за счет температуры, так как Сандонини работал при 16—18°, а мы при 21—22°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Калориметр представлял собой сосуд Дьюара емкостью ~150 мл, снабженный мешалкой с синхронным мотором и стеклянной палочкой для раздвигания ампул. Температура отсчитывалась по термометру Бекмана через монокулярную лупу. В качестве ампул использовались тонкостенные парафиновые бутылочки объемом ~17 мл [3]. Сосуд Дьюара был обмотан тремя слоями асбестового шнура и покрыт крышкой из органического стекла. После каждого измерения определялась теплоемкость системы с исследуемым раствором по стабилизированному переменному или по постоянному току. Для этого ток 0,2—0,3 А пропусклся в течение определенного времени по спиралике из нихрома диаметром 0,1 мм, намотанной на палочку для раздвигания ампул.

В опытах по разбавлению в сосуд Дьюара заливалось рассчитанное количество воды, в воду погружалась парафиновая ампула, наполненная подлежащей смешению жидкостью, и прибор оставлялся до полного выравнивания температуры (~30 мин.). После этого ампула раздвигалась на мелкие куски и через каждые 15 сек. измерялась температура с точностью до 0,001°. Величина Δt находилась графически из экстраполированных значений температуры.

При определении теплоты смешения уксусной кислоты с водой в ампулу во всех опытах помещалось 15,68 г ледяной уксусной кислоты (т. пл. 16,4°, содержание по титрованию 100%), а в калориметр — требуемое количество дистиллированной воды. Результаты опытов приведены в таблице и на фигуре (светлые точки).



Фиг. 1

Для контроля была измерена теплота нейтрализации (в ампуле 15 мл 0,1N HCl; в калориметре 15 мл 0,1 N NaOH и 20 мл воды). Найдено значение 13,2 ккал/мол.

При измерении теплоты гидратации 2-нитропиррола в ампулу брались навески вещества ~1 г и растворялись в 15,68 г уксусной кислоты. В сосуд Дьюара помещалось 40,3 г воды. Изменение температуры после смешения составляло $-0,264$ и $-0,274^{\circ}$

Таблица

| Концентрация CH_3COOH в конечном растворе в % | Количество воды в г | Удельная теплоемкость раствора * | Δt в $^{\circ}\text{C}$ | Тепловой эффект в пересчете на 100 г раствора в кал |
|---|---------------------|----------------------------------|---------------------------------|---|
| 35 | 29,1 | 0,842 | $-0,245$ | -26 |
| 32 | 33,3 | 0,857 | $-0,133$ | $-13,3$ |
| 30 | 36,6 | 0,867 | $-0,074$ | $-8,2$ |
| 28 | 40,3 | 0,877 | $+0,010$ | $+1,0$ |
| 25 | 47,0 | 0,892 | $+0,108$ | $+11,8$ |

* Интерполировано по данным [4]. Теплоемкости системы вычислялись также по этим данным и постоянной прибора.

при навесках 1,0135 и 1,1076 г соответственно. Непосредственное определение теплоемкости этой системы по току дало величину 59,6 ккал/град, откуда тепловой эффект гидратации составлял $-15,72$ и $-16,32$ ккал, что в пересчете на 1 мол дает значения $-1,74$ и $-1,65$ ккал/мол соответственно.

При определении теплоты гидратации другим путем теплоты растворения 2-нитропиррола в ледяной и в 28%-ной уксусной кислоте находились следующим образом. В сосуд Дьюара помещалось 55 мл ледяной уксусной кислоты, на ее поверхность помещалась парафиновая чашечка, содержащая 0,9009 г 2-нитропиррола. После опрокидывания чашечки температура понизилась на $0,634^{\circ}$, что при теплоемкости системы 38,7 отвечает теплоте растворения 3,0 ккал/мол. Растворение 2-нитропиррола в полученном растворе (навеска 0,5428 г, теплоемкость 39,3, $\Delta t = 0,362^{\circ}$) сопровождается тем же тепловым эффектом. Это указывает на то, что не происходит заметного изменения структуры жидкой уксусной кислоты при растворении в ней 2-нитропиррола. Аналогично измерена теплота растворения в 28%-ной уксусной кислоте (навески 0,3471 и 0,8083 г, теплоемкость 59,6 и 60,8, Δt 0,236 и 0,526° соответственно), получены значения $-4,6$ и $-4,4$ ккал/мол. Разница между теплотами растворения в 28%-ной и в ледяной CH_3COOH — 1,5 ккал/мол, представляющая собой теплоту гидратации 2-нитропиррола, близка к значению, приведенному выше.

ВЫВОДЫ

1. Смещение максимума поглощения в ультрафиолетовом спектре 2-нитропиррола при переходе от растворов в ледяной уксусной кислоте к растворам в разбавленной уксусной кислоте связано с гидратацией молекул растворенного вещества, сопровождающейся тепловым эффектом в $-1,5 \div -1,7$ ккал/мол.

2. В ходе исследования измерены теплоты смешения уксусной кислоты с водой при 21–22° и конечных концентрациях 25–35%. Эта теплота равна нулю при содержании уксусной кислоты в конечной смеси 28%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков, В. М. Беликов, Ю. П. Егоров, Э. Н. Сафонова и Л. В. Семенов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. (в печати).
2. C. Sandonini, Atti della reale Accad. dei Lincei Roma [6], 4, 63 (1926).
3. В. М. Беликов и М. Н. Брежнев, Заводск. лаборатория 24, 650 (1958).
4. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, Dritter, Ergänzungswerk III, 2283, Berlin, 1936.

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, А. Е. БОРИСОВ, И. С. САВЕЛЬЕВА и Е. Н. ГОЛУБЕВА

ВИНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В ряде предыдущих сообщений двое из нас, а также Фрейдлина и сотрудники описали синтез и исследование свойств серии металлоорганических соединений с металлом у oleфинового углерода. Эти исследования касались в основном стереохимии замещений металла и квазикомплексных свойств некоторых из этих веществ и охватили β -хлорвинильные [1], пропенильные [2], изопропенильные [3], стирильные [4] и другие [5, 6], содержащие более сложные по строению ненасыщенные органические остатки металлоорганических веществ. Попутно был исследован широкий ряд свойств этих соединений, отличающий их от предельных металлоорганических веществ. Мы накопили и некоторый материал по металлоорганическим соединениям, содержащим в молекуле простейший радикал — винил, который до последнего времени не был известен в литературе. Поскольку недавно были опубликованы синтезы некоторых винильных металлоорганических веществ [7—10], мы сообщаем здесь о синтезированных нами винильных металлоорганических соединениях тяжелых металлов.

При действии бромистого винилмагния на бромную ртуть в растворе тетрагидрофурана получена бромистая винилртуть с т. пл. 169,5—171°, выход 6+% от теорет. Литературные данные [9]: т. пл. 168—170°. Вещество легко симметризуется станнием натрия с образованием жидкой дивинилртути, обладающей весьма неприятным запахом. Последняя легко отщепляет одну винильную группу при действии 3%-ной соляной кислоты без нагревания с образованием хлористой винилртути.

Серией обменных реакций из дивинилртути получен ряд других металлоорганических винильных соединений. Реакция дивинилртути в тетрагидрофуране с сулемой привела к хлористой винилртуть с т. пл. 183°, а с ацетатом ртути в ледяной уксусной кислоте образует ацетат винилртути с т. пл. 90—91° (с разложением).

Найдено %: C 17,06; 17,09; H 2,31; 2,25
C₄H₆O₂Hg. Вычислено %: C 16,76; H 2,11

Дивинилртуть с металлическим литием в эфирной среде дает, после карбонизации продукта реакции, акриловую кислоту, охарактеризованную в виде α -, β -дибромпропионовой кислоты. Реакцией дивинилртути с треххлористым таллием получен хлористый дивинилталлий. Последнее вещество и бромистый дивинилталлий мы получили также действием на винилмагнийхлорид и винилмагнийбромид треххлористым и, соответственно, трехбромистым таллием в тетрагидрофураново-эфирной среде. Эти дивинилталлиевые соединения являются кристаллическими веществами, кристаллизующимися из пиридина и разлагающимися, не плавясь, при ~300°.

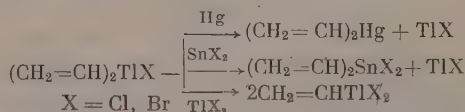
Реакция бромистого дивинилталлия с металлической ртутью в тетрагидрофуране при слабом нагревании протекает аналогично соответствующей реакции бромида дифенилталлия, образуя дивинилртуть охарактеризованную в виде бромистой винилртути с т. пл. 168,5°. Нагреванием водного раствора эквивалентных количеств бромистого дивинилталлия и трехбромистого таллия получен дубромистый винилталлий, который после перекристаллизации из воды разлагается при 152—155°.

Найдено %: C 6,17; 6,05; H 0,66; 0,60
C₂H₃TlBr₂. Вычислено %: C 6,14; H 0,77

Аналогичным путем из продуктов реакции хлористого дивинилталлия и треххлористого таллия выделен двуххлористый винилталлий, разлагающийся после перекристаллизации из воды при ~170°.

Найдено %: Cl 23,21; 23,27
C₂H₃TlCl₂. Вычислено %: Cl 23,46

Реакции обменного разложения хлористого и, соответственно, бромистого дивинилталлия с ртутью, хлористым оловом и галогенидами таллия привели к винильным производным этих металлов:



Взаимодействием бромистого дивинилталлия с бромистым оловом в ацетоне при нагревании получено дубромистое дивинилолово с т. кип. 47° (2 мм); n_D^{20} 1,5920;

d 2,1924; Найдено MR 51,31; вычислено MR 51,47

Найдено %: C 14,62; 14,85; H 1,95; 1,85
C₆H₄SnBr₂. Вычислено %: C 14,44; H 1,81

Аналогично, из хлористого дивинилталлия и двуххлористого олова получено двуххлористое дивинилолово с т. кип. $53-55^\circ$ (2 мм) n_D^{20} 1,5500; d_4^{20} 1,7621. По литературным данным: т. кип. $54-56^\circ$ (3 мм) [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дивинилртуть. К раствору 10 г (0,0326 мол) бромистой винилртути в 120 мл ацетона прибавлен раствор станнита натрия, приготовленный из 4,02 г (0,017 мол) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 36 мл воды и 8,27 г NaOH , растворенного в 36 мл воды. Спустя 30 мин. из реакционной массы отогнана фракция с т. кип. $58-87^\circ$, к которой затем прилит насыщенный водный раствор поваренной соли. Отделился маслообразный продукт. Собранный от трех опытов и высушенный, он перегнан при $90-91^\circ$ (80 мм) и имеет n_D^{20} 1,5978; d_4^{20} 2,7713, найдено MR 31,34, вычислено MR 30,55*. Выход 53% от теоретического количества.

Найдено %: С 18,90; 18,95; Н 2,36; 2,41
 $\text{C}_4\text{H}_6\text{Hg}$. Вычислено %: С 18,86; Н 2,37

Хлористый дивинилталлий. Из 7,2 г (0,3 мол) магния и 60 г (1 мол) хлористого винила в 40 мл тетрагидрофурана получен хлористый винилмагний (обратный холодильник со смесью ацетона и твердой CO_2). 45 г (0,15 мол) TiCl_3 в эфирном растворе по каплям добавляли к реактиву Гриньяра при $5-10^\circ$. Продукт реакции разложено 3%-ным раствором HCl . Получено 24 г (57%) порошкообразного неплавкого вещества, кристаллизующегося из пиридина

Найдено %: С 16,19; 16,24; Н 2,04; 1,99
 $\text{C}_4\text{H}_6\text{TiCl}$. Вычислено %: С 16,38; Н 2,05

Бромистый дивинилталлий. Из 16,5 г (0,037 мол) TiBr_3 и бромистого винилмагния, приготовленного из 1,75 г (0,07 мол) магния и 8 г (0,07 мол) бромистого винила в тетрагидрофуране, получено 6 г (45%) твердого вещества, перекристаллизованного из пиридина.

Найдено %: С 14,34; 14,33; Н 2,08; 2,01
 $\text{C}_4\text{H}_6\text{TiBr}$. Вычислено %: С 14,20; Н 1,79

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы моно- и дивинильные соединения ртути и таллия и дивинильные соединения олова.

2. Исследованы превращения дивинилртути с литием, солями ртути и солями таллия, а также превращения дивинилталлия с ртутью, галогенидами олова и таллия.

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР

Поступило
 20.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов, Докл. АН СССР 61, 67 (1948); А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. Кочетков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1948, 127; Р. Х. Фрейдлина, А. Кочеткови и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1948, 445.
2. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. В. Новикова, Докл. АН СССР 119, 504 (1958).
3. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. В. Новикова, Докл. АН СССР 96, 2, 289 (1954).
4. А. Е. Борисов и Н. В. Новикова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1258.
5. А. Е. Борисов, В. Д. Вильчевская и А. Н. Несмеянов, Докл. АН СССР 90, 3, 383 (1953).
6. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. А. Волькенау, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 992.
7. А. Д. Петров, В. Ф. Мионов и Е. Долгий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1146.
8. H. Normant, Compt. rend. 239, № 22, 1510 (1954).
9. D. Seyferth, J. organ. Chem. 22, 478 (1957).
10. S. Rosenberg, J. Gibbons, J. Amer. Chem. Soc. 79, № 9, 2138 (1957).
11. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и А. Н. Абрамова, Изв. АН СССР, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1947, 289.

* Атомная рефракция ртути в дис-дис-ди-β-хлорвинилртути соответствует 10,808 [11].

Я. К. СЫРКИН и В. И. БЕЛОВА

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И СТРОЕНИЕ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

В работе Звягинцева и Старостина [1] было показано, что нитрозильные комплексы рутения отличаются повышенной устойчивостью. Они не реагируют с тиомочевинной и меркаптобензотриазолом; осаждение рутения восстановителями идет медленно; окисление даже такими окислителями, как бихромат и перманганат, тоже протекает очень медленно. Представляет интерес вопрос о характере связи нитрозильной группы в этих комплексах.

Мы измерили магнитную восприимчивость четырех нитрозильных соединений. Все они оказались диамагнитными. Результаты измерений представлены в таблице.

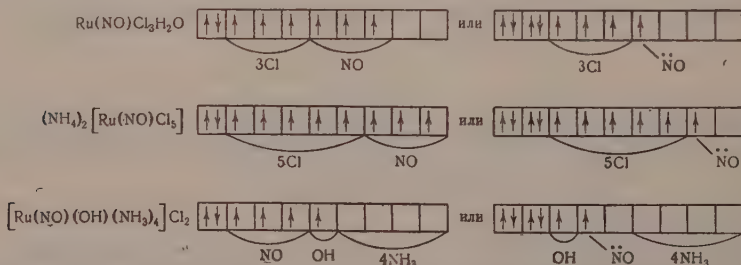
Таблица

Магнитная восприимчивость нитрозильных соединений рутения

| Формула соединения | Магнитная восприимчивость $\cdot 10^6$ | |
|--|--|---------------------|
| | χ_g | $\chi_{\text{мол}}$ |
| $\text{Ru(NO)Cl}_3\text{H}_2\text{O}$ | -0,207 | -53 |
| $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru(NO)Cl}_5]$ | -0,372 | -128 |
| $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru(NO)(OH)Cl}_4]$ | -0,388 | -127 |
| $[\text{Ru(NO)(OH)(NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ | -0,417 | -120 |

Основное состояние рутения $4d^7 5s$ (5F). Оптический переход в состояние $4d^6 5s 5p$ (7D_0) требует затраты ~ 72 ккал. В случае железа переход из основного состояния $3d^6 4s^2$ (5D) в $3d^6 4s 4p$ (7D_0) требует ~ 54 ккал. У осмия такой переход требует 55—60 ккал.

Нитрозильная группа может быть связана с центральным атомом одной связью типа $\text{Me}-\text{N}=\text{O}$. Если рутений находится в основном состоянии, то во всех исследованных комплексах после образования связей с аддентами и ординарной связью с NO остается пустая орбита, которая может дать связи с неподеленной парой электронов азота. Это отвечает состоянию $\text{Me}=\text{N}^+=\text{O}$. Если состояние центрального атома $d^6 sp$, то возможно образование трех связей с азотом типа $\text{Me}\equiv\text{N}^+=\text{O}$. Все эти состояния с одинаковым суммарным спином комбинируют между собой. Нам кажется вероятным, что в связях азота с кислородом и с атомом рутения участвуют электроны азота $2s^2 2p^3$. Схематически это можно представить так



Имеющиеся литературные данные по другим нитрозильным комплексам рутения, которые также диамагнитны [2], согласуются с нашими представлениями. Это относится к пентаминам $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}))\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($-\chi_{\text{мол}} \cdot 10^6 = 148$); $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($-\chi_{\text{мол}} \cdot 10^6 = 169$); $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{SO}_4(\text{S}_2\text{O}_8)_{1/2}$ ($-\chi_{\text{мол}} \cdot 10^6 = 100$) и к $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{NO})(\text{OH})]$.

Рентгеноструктурное исследование $\text{Ru(NO)(OH)(NH}_3)_4\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru(NO)(OH)Cl}_4]$ было проведено Бокием и Парпиевым [3]. Расстояние между атомами рутения и атомами азота из аммиака составляет 2,23 Å. Между тем как расстояние между атомом рутения и атомом азота нитрозильной группы равно 2,07 и 2,03 Å. Уменьшение расстояния указывает на более прочную связь, чем только с одним непоарным электроном азота из NO и чем связь только с неподеленной парой электронов из NH_3 . В случае чистой связи $\text{Me}-\text{N}=\text{O}$ угол $\text{Me}-\text{N}=\text{O}$ должен составлять от 90 до 105°. В случае связей типа $\text{Me}=\text{N}^+=\text{O}$ и $\text{Me}\equiv\text{N}^+=\text{O}$ угол должен быть равен 180°. Опытные данные дают ~ 150 и 153° . Это указывает на значительное участие $2s^2$ электронов азота в связи. Укажем еще, что расстояние между атомом азота из NH_3 и атомом кисло-

рода нитрозильной группы соседней молекулы составляет 2,78 Å. Это указывает на водородную связь между аммиачным водородом и нитрозильным кислородом, который, следовательно, имеет значительный отрицательный заряд. Интересно отметить, что соединение, которому приписывалась формула $K_2[Ru(NO_2)_5]$, в действительности диамагнитно и имеет состав $K_2[Ru(NO_2)_4(NO)(OH)]$ [4]. В литературе есть указание [5] на диамагнетизм $K_2[Os(NO_2)_5]$. Однако такое магнитное поведение несовместимо с формулой, отвечающей одному неспаренному электрону. Мы полагаем, что это вещество имеет состав $K_2[Os(NO_2)_4(OH)(NO)]$.

В заключение выражаем благодарность В. Н. Филимоновой и Н. А. Парпиеву за предоставление образцов соединений.

ВЫВОДЫ

1. Измерены магнитные восприимчивости четырех нитрозильных комплексов рутения. Все они оказались диамагнитными.
2. Наблюдаемый диамагнетизм не противоречит предположению о том, что в связях металла с нитрозильной группой участвуют неподеленные электроны азота.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
22.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Е. Звягинцев и С. М. Старостин, Ж. неорган. химии, 2, 1281 (1957).
2. K. Gleen, I. Büddescker, Z. anorgan. und allgem. Chem. 268, 202 (1952).
3. Г. Б. Бокий и Н. А. Парпиев, Кристаллография, 2, вып. 5, 691 (1957); Н. А. Парпиев и Г. Б. Бокий, Ж. неорган. химии, 2, 1972 (1957).
4. J. M. Fletcher, J. L. Jenkins, F. M. Rever, F. S. Martin, A. R. Powell, R. Todd, J. Inorgan. and Nuclear Chem. I, 378, (1955).
5. D. P. Mellor, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales 77, 145 (1943).

Д. Н. БУРСАНОВ, З. И. ПАРПЕС и Р. Г. КОНОПОВА

СЛУЧАЙ ЗАМЕДЛЕННОГО ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА В ГРУППЕ $>N-H$

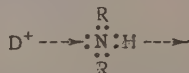
Хорошо известно, что все группировки $A-H$ могут быть разделены на два типа по своему отношению к реакции водородного обмена. К первому типу относятся $O-H$, $N-H$, $Cl-H$, $Br-H$, $J-H$. Атом водорода в этих связях мгновенно обменивается с дейтерием тяжелой воды, спирта или аммиака. Реакция водородного обмена проходит настолько быстро, что не удается изучить ее кинетику. К другому типу относятся

$>C-H$, $>Si-H$ и некоторые другие группировки. Водород в этих связях вступает в реакцию водородного обмена с дейтерием D_2O или C_2H_5OD обычно либо в присутствии катализатора, либо под действием заместителей, ослабляющих связь $C-H$. Кинетика этих реакций широко изучена.

Такая разница в скоростях реакции водородного обмена не может быть объяснена тем, что энергия связи в соединениях второго типа меньше, чем в соединениях первого типа. Это, например, видно из того, что энергия связи $C-H$ равна 87 ккал, а $O-H-110$ ккал. Бродский обратил внимание на то, что все атомы, связанные с H в

группах первого типа, имеют свободную пару электронов, в то время, как $-C-$ и

$-Si-$ свободной пары электронов не имеют [1]. Роль свободных пар в реакции водородного обмена Бродский объяснял тем, что присоединение D^+ и отщепление H^+ происходит в этом случае синхронно по схеме:

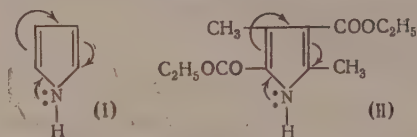


В противоположность этому, из-за отсутствия свободной электронной пары у связанного с водородом атома, обмену в $C-H$ связях должен предшествовать частичный или полный отрыв протона. Сказанное выше можно рассматривать, как указа-

ние на то, что реакции первого типа проходят с малой энергией активации, второго — со значительной энергией активации. В настоящее время правильность предложенного Бродским объяснения находит себе подтверждение на обширном экспериментальном материале [2].

При проведении наших работ мы столкнулись с фактом, представляющим интерес с точки зрения взглядов, развиваемых Бродским, согласно которым «свободная» электронная пара приводит к моментальному водородному обмену, а ее отсутствие затрудняет водородный обмен. Можно было ожидать, что в пирроле (I), в котором электронная пара у азота входит в единую сопряженную ароматическую систему из шести π -электронов (систему, замкнутую в смысле Хюккеля), т. е. является не совсем «свободной», водородный обмен Н в связи N—H будет проходить со скоростью, поддающейся измерению.

Хорошо известным проявлением того, что электронная пара у азота в пирроле не вполне «свободная» является то, что основные свойства у пиррола слабо выражены. Действительно, оказалось, что водородный обмен с D_2O в N—H группе пиррола в растворе диоксана замедлен. Так, при 20° за 30 мин. обмен проходит на 40% от величины, рассчитанной для обменного равновесия.



Оказалось, возможным измерить кинетику этой реакции. В качестве объекта кинетических измерений бы выбран диметилдикарбэтоксипиррол (II) из-за легкости его выделения. Константы скорости рассчитывались по уравнению первого порядка. Опыты проводились при 12, 15, 20 и 25° . $K_{12} = 3,2 \cdot 10^{-5}$; $K_{15} = 5,6 \cdot 10^{-5}$; $K_{20} = 1,07 \cdot 10^{-4}$; $K_{25} = 2,21 \cdot 10^{-4}$ в сек $^{-1}$. Кажущаяся энергия активации = 25500 кал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведение опытов в растворе диоксана позволило проводить отбор проб за время от 5 мин. до 3 час. Точному измерению кинетики мешала невозможность мгновенного разделения воды и вещества. Тяжелая вода удалялась отгонкой в вакууме вместе с диоксаном. Отгонка проводилась от 1 до 5 мин. Пробы отбирались в двухгорлые колбы, диоксан и вода отгонялись в вакууме масляного насоса при поддержании в колбе той же температуры, что и в термостате.

В колбу помещали 2,00 г 2,4-диметил-3,5-дикарбэтоксипиррола и 75 мл сухого диоксана. После того, как все вещество растворится, к раствору, помещенному в термостат, приливали 0,50 г D_2O и 25 мл диоксана.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что изотопный обмен водорода NH-группы диметилдикарбэтоксипиррола происходит относительно медленно.
2. Изучена кинетика этой реакции при различных температурах.
3. Замедленный водородный обмен, имеющий место в этом случае, интерпретирован с точки зрения теории А. И. Бродского.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
22.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1949, 3; Ж. общ. химии, 24, 413 (1954); Укр. хим. ж. 22, 11, (1956); Докл. АН СССР 74, 299, 513 (1950).
2. J. Hine, C. H. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 75, 739 (1953); 76, 612 (1954); H. Kwart, L. P. Kuhn, E. L. Bannister, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5998 (1954); A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. 69, 747, (1947) C. G. Swain, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4243 (1954).

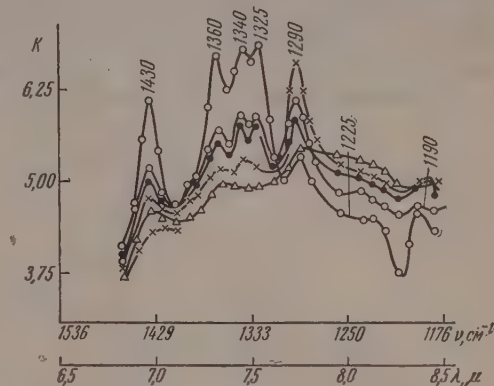
Н. Н. ЕРМОЛЕНКО, Р. Г. ЖБАНКОВ, Н. Я. ЛЕНШИНА, В. С. ИВАНОВА
и В. И. ИВАНОВ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСХОДА ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ДЕЙСТВИИ НА НЕЕ ДВУОКСИ АЗОТА

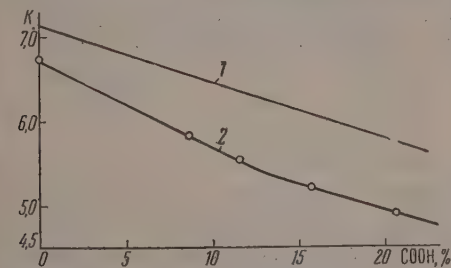
Химизм и механизм окислительных реакций целлюлозы имеет существенное значение в процессах переработки растительных тканей и целлюлозы. Превращения целлюлозы за счет окисления гидроксильных групп являются важнейшим процессом изменения химических свойств целлюлозы как высокомолекулярного вещества [1]. Однако раздельное определение участвующих в реакции вторичных и первичных гидроксильных групп не разработано. Существующие способы (тозилирование, йодирование, тритилирование) обладают всеми недостатками косвенных методов [2]. Методы определения гидроксильных групп путем действия специфических окислителей также ненадежны из-за протекания побочных реакций [3, 4].

Настоящая работа посвящена исследованию превращений гидроксильных групп целлюлозы при окислении ее парами двуокиси азота. Окисление хлопковой целлюлозы в виде марли проводилось в статических условиях [5]. Продукты после реакции отмывались водой. Для определения изменения содержания гидроксильных групп в ходе реакции был применен спектроскопический метод в инфракрасной области. Спектры поглощения снимались на инфракрасном регистрирующем спектрографе ИКС-11 с призмой из NaCl по описанному ранее методу [6].

В спектре целлюлозных материалов при 3330 см^{-1} лежит симметричное валентное колебание гидроксильных групп, включенных в водородную связь, а рядом — при 3570 см^{-1} — свободных гидроксильных групп. Падение интенсивности поглощения в этих областях характеризует уменьшение общего содержания гидроксильных групп. Полосы поглощения при 1360 , 1340 и 1325 см^{-1} относятся к колебаниям первичных гидроксильных групп, что позволяет избирательно определять первичные гидроксильные группы, как это известно для спиртов [7]. Косвенным методом определения расхода первичных гидроксильных групп в целлюлозах является сделанное нами наблюдение [4] за уменьшением интенсивности полосы при 1430 см^{-1} , относящейся к



Фиг. 1. Спектры поглощения в области 7—8,5 м — неокисленной целлюлозы и продуктов окисления целлюлозы окислами азота, содержащих: ○ — 7,6% COOH; ● — 12% COOH; × — 16% COOH; Δ — 21% COOH



Фиг. 2. Общий расход гидроксильных групп 1 и расход первичных гидроксильных групп 2 по спектральным данным и зависимости от накопления карбоксильных групп

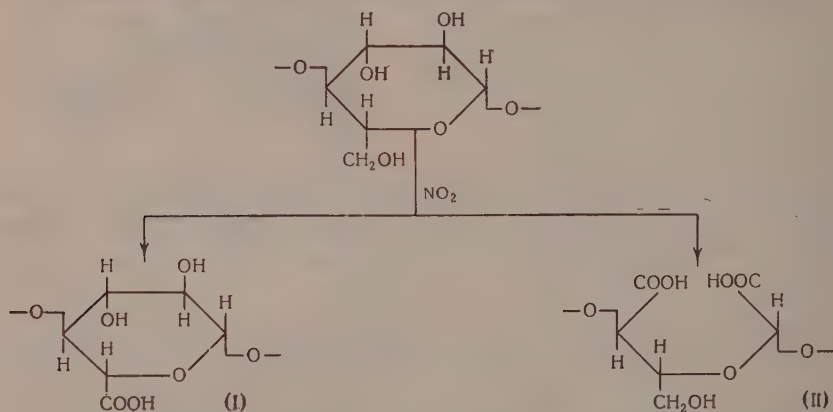
внутреннему деформационному колебанию СН-групп. Уменьшение общего числа гидроксильных групп в ходе окисления целлюлозы NO_2 вычислено по падению интенсивности полосы поглощения при 3330 см^{-1} . Из фиг. 1 видно значительное падение интенсивности полос первичных гидроксильных групп при 1360 , 1340 и 1325 см^{-1} с повышением степени окисления исследуемого образца, что свидетельствует об окислении гидроксильных групп. Кривая 1 фиг. 2 дает зависимость расхода гидроксильных групп от накопления в продукте общего числа карбоксильных групп, определенных Са-ацетатным методом. Эта кривая показывает, что расход гидроксильных групп пропорционален образованию карбоксильных групп. Кривая 2 фиг. 2, построенная по данным спектров фиг. 1, показывает расход первичных

гидроксильных групп сравнительно с накоплением карбоксильных групп в продуктах. Увеличение интенсивности полосы при 1290 см^{-1} , характеризующее накопление нитроэфирных групп, будет обсуждено отдельно.

Сопоставление расхода первичных гидроксильных групп и общего расхода их в реакции, рассчитанное на единицу образующихся карбоксильных групп, если

принять это соотношение в начале процесса за 1, приводит к тому, что в конце реакции это отношение составляет 0,52. При этом общий расход гидроксильных групп, как это видно из кривой I фиг. 2, приходящийся на единицу образующихся карбоксильных групп, примерно остается постоянным. Следовательно, в начале процесса, до образования ~12% COOH-групп, накопление этих групп идет главным образом за счет первичных гидроксильных групп (I). Затем скорость их расхода уменьшается, а так как при этом скорость общего расхода гидроксильных групп почти не изменяется, то, следовательно, накопление карбоксильных групп идет в последующей стадии и за счет вторичных гидроксильных групп (II). Таким образом, уровневые карбоксилы образуются преимущественно на ранних стадиях окисления. Это является также свидетельством квазигомогенного окисления окислами азота. В случае неоднородного протекания реакции уже на первых стадиях наблюдалось бы окисление первичных и вторичных гидроксильных групп в более доступных областях целлюлозы и с поверхности, а затем, по мере диффузии окислителя, такой же процесс в плотных областях. Следовательно, в этом случае на первый план выступает различие в реакционной способности гидроксильных целлюлозы и специфика окислителя и уже в меньшей степени влияет различие в плотности упаковки отдельных участков.

Изученный в данной работе процесс можно представить следующей схемой:



Полученные результаты хорошо согласуются с работами [1, 4], в которых химическими методами показано, что часть карбоксильных групп образуется за счет окислительного разрыва пиранового кольца.

ВЫВОДЫ

1. При помощи инфракрасных спектров поглощения изучен расход гидроксильных групп при окислении хлопковой целлюлозы парами двуокиси азота.
2. Реакция протекает квазигомогенно и на первом ее этапе накапливаются преимущественно продукты за счет окисления первичных гидроксильных групп, а на втором этапе — за счет окисления первичных и вторичных гидроксильных групп.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР и
Институт физики и математики
Академии наук БССР

Поступило
2.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иванов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 358.
2. C. L. Malm, L. I. Tanghe, B. C. Laizd, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2740 (1948).
3. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова и С. А. Кисть, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 358.
4. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 249.
5. М. М. Павлюченко и И. Н. Ермоленко, Уч. зап. БГУ, вып. 24, серия хим., 138 (1955).
6. Р. Г. Жбанков и И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, серия физ.-тех. наук, № 1, 15 (1956).
7. Б. И. Степанов, Ж. физ. химии **19**, 497 (1945).

Г. И. ЛЕВИ и А. А. БАЛАДИН

ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ РЕАКЦИЙ РАЗМЫКАНИЯ И ЗАМЫКАНИЯ ЦИКЛОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

Реакции гидрогенолиза циклических углеводородов, протекающие с разрывом кольца, и реакции дегидроциклизации с образованием пятичленных циклов были подробно изучены Казанским с сотрудниками [1]. Высота энергетического барьера (E') этих реакций может быть найдена из уравнений мультиплетной теории [2]. Величина E' находится как разность энергий разрывающихся и образующихся связей в той или иной стадии реакции, которая будет являться лимитирующей. В данном случае полагаем, что это — адсорбционная стадия, т. е. стадия образования мультиплетного комплекса. Чем меньше абсолютная величина E' , тем легче при прочих равных условиях протекает реакция: ниже температура, при которой она имеет место по сравнению с другой реакцией — с большей высотой энергетического барьера, или выше

Таблица 1

| | $C_{ал}$ | C_{Δ} | C_{\square} | C_{\bigcup} | $C_{ар}$ | Pt | P | Ni |
|---------------|----------|--------------|---------------|---------------|----------|--------|------|------|
| $C_{ал}$ | 82,87 | | | | | 13,5 | 13,8 | 16,0 |
| C_{Δ} | | 73,8 | | | | 28,8 | 30,3 | 31,8 |
| C_{\square} | | | 76,4 | | | (23,7) | | |
| C_{\bigcup} | | | | 81,67 | | (18,6) | | |
| $C_{ар}$ | | | | | 112,0 | 39,7 | — | 43,8 |
| H | 98,75 | | | | 108,1 | 54,2 | 53,3 | 50,1 |

выход продуктов реакции, если проводить сравнение при одинаковых температурах.

Гидрогенолиз связи C—C с разрывом цикла. Найдем высоту энергетического барьера адсорбционной стадии реакции гидрогенолиза, протекающей на платине по дублетному механизму:

$$E' = -Q_{C-C} - Q_{H-H} + 2Q_{Pt-H} + 2Q_{Pt-C}.$$

Здесь Q — соответствующие средние энергии связей, заимствованные из работ [3—5] и приведенные ниже в табл. 1 (в килокалориях). Значки при символах C указывают на соединение, куда входят атомы углерода, а величины, стоящие в скобках, получены в предположении, что при переходе от $Q_{Pt-C_{ал}}$ к $Q_{Pt-C_{ар}}$ изменение значений Q происходит равномерно.

В табл. 2 приведены результаты вычисления E' и опытные данные. Катализатор — платина на угле; условия опытов, кроме температуры, во всех случаях одинаковы [1].

Из табл. 2 видно, что в согласии с теорией трудность замыкания углеродных колец возрастает по мере увеличения абсолютной величины E' . Из соотношения $\epsilon_{акт} = -3/4 E'$ для гидрогенолиза циклопентана получим $\epsilon_{акт} = 30$ ккал. Если считать, что при образовании мультиплетного комплекса сначала происходит разрыв связей кольца, то при вычислении E' следует пользоваться величиной $Q_{Pt-C_{ал}}$. Последова-

тельность высот энергетических барьеров

остается при этом такой же, но абсолютные значения E' возрастут. В этом случае для гидрогенолиза циклопентана получим $E' = -50,5$ ккал и $\epsilon_{акт} = 37,9$ ккал. Очевидно, реально деформация и ослабление связей C—C и H—H и образование связей атомов C и H с платиной происходит одновременно. Интересно, что среднее из приведенных выше значений энергии активации (ϵ) составит 34 ккал, в то время как опытное значение $\epsilon_{акт. опыт} = 35$ ккал [6].

Если, наоборот, исходя из опытной величины энергии активации, найти значение энергии связи $Q_{Pt-C_{\bigcup}}$, то мы сможем таким путем оценить погрешность, сделанную

нами вследствие допущения равномерного уменьшения энергии связи с ростом числа

Таблица 2

| | Т в °C | П, г в % | $-E'$ в ккал |
|---|--------|-------------|--------------|
| Размыкание 3-членного цикла (этилциклопропан) | 50 | 100 | 12,0 |
| Размыкание 4-членного цикла (метилциклобутан) | 250 | 83 | ~25 |
| Размыкание 5-членного цикла (циклопентан) | 250 | 3 | ~40 |

атомов углерода в цикле. Согласно [5] для случая гидрогенолиза цикlopентана будем иметь:

$$Q_{Pt-C_{\square}} = \frac{1}{2} (Q_{C_{\square}} - C_{\square} - Q_{H-H}) - Q_{Pt-H} - \frac{2}{3} \varepsilon_{\text{акт. опыт}}$$

Откуда $Q_{Pt-C_{\square}} \cong 15,5 \text{ ккал}$, тогда как при указанном выше допущении было

получено $18,6 \text{ ккал}$.

Дегидроциклизация с образованием цикlopentanового кольца. Для дублетной реакции дегидроциклизации парафинов на Pt

$$E' = -2Q_{C-H} + 2Q_{Pt-H} + 2Q_{Pt-C_{ал}} = -62,1 \text{ ккал.}$$

Для других катализаторов получим: для Pd $E' = -63,3$, для Ni — $65,3 \text{ ккал}$, то-есть легкость замыкания цикла падает в последовательности $Pt > Pd > Ni^*$. При переходе от жирных к жирноароматическим углеводородам (т. е. при замене в расчете $Q_{H-C_{ал}}$ и $Q_{Pt-C_{ал}}$ на $Q_{H-C_{ар}}$ и $Q_{Pt-C_{ар}}$) абсолютная величина E' должна снизиться. Сравним теперь эти результаты с экспериментальными данными. Опыт показывает [4], что при 310° замыкание парафинов в пятичленные циклы происходит только на Pt-катализаторе, но не на Pd и Ni, причем выход составляет в зависимости от структуры исходного вещества от 7 до 30%. Для жирноароматических углеводородов была изучена лишь дегидроциклизация n-пропилбензола, протекающая в тех же условиях на 6% [7]. Малый выход в этом случае авторы объясняют тем, что реакции, по-видимому, мешает сильная адсорбция бензольных колец на Pt [6].

Таким образом, результаты расчета находятся в согласии с опытом. Следует отметить, что разности между высотами энергетических барьеров весьма невелики. Это дает основание считать, что Pd и Ni не проводят реакции замыкания пятичленного кольца не только в силу энергетических затруднений, но и по ряду других причин (недостаточное геометрическое соответствие, адсорбционные особенности и пр.). Рассмотренные выше примеры исчерпывают весь экспериментальный материал по каталитическому превращению углеводородов, на металлических катализаторах, обобщенный в статье [1], кроме одного более сложного случая взаимодействия водорода с изопропенилциклопропаном, где непосредственное вычисление энергетических барьеров пока невозможно из-за отсутствия исходных данных для расчета.

ВЫВОДЫ

1. Расчет по уравнениям мультиплетной теории высоты энергетических барьеров реакций гидрогенолиза углеводородов с разрывом 3-, 4- и 5-членных циклов и дегидроциклизации с образованием цикlopentanового кольца приводит к результатам, находящимся в согласии с опытными данными.

2. Оценена величина энергии связи атома C в цикlopentanе с платиновым катализатором.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукнина и И. В. Гостунская, Хим. наука и пром-сть 2, 172 (1957).
2. А. А. Баландин, Ж. общ. хим. 12, 338 (1942); Ж. русск. хим. об-ва 62, 703 (1930).
3. В. Н. Кондратьев, Успехи химии 26, 861 (1957).
4. Г. И. Леви и А. А. Баландин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. (в печати).
5. С. Л. Кипермани и А. А. Баландин, Ж. физ. химии (в печати).
6. Б. А. Казанский и Т. Ф. Буланова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1947, 29; 1948; 406; Т. Ф. Буланова, Диссертация, М., ИОХ, 1949.
7. А. Л. Либерман, О. В. Брагини и Б. А. Казанский, Докл. АН СССР, 111, 1039 (1956).

* Эта последовательность должна сохраниться и в этом случае, если при вычислениях использовать значения не $Q_{M-C_{ал}}$, а $Q_{M-C_{\square}}$ (которые пока неизвестны)

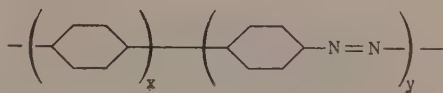
при этом абсолютные величины E' снизятся по меньшей мере на 9—11 ккал (M—металлы).

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Глубокоуважаемый редактор!

Многоядерные ароматические соединения отличаются высокой термостойкостью. В последние годы значительное внимание уделяется синтезу полифениленов.

Синтез подобных соединений осуществлен нами через ароматические бисдiazо-соединения. Соли бензидинбисдiazония-4,4' при действии соединений одновалентной меди отщепляют азот с образованием неплавкого азотсодержащего полимера вероятного строения —



Бисдiazотированием бензидиндикарбоновой-3,3' кислоты с последующим разложением бисдiazосоединения указанным выше способом получен растворимый, неплавкий,

отщепляющий при нагревании углекислоту полимер — $\left(\text{—} \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2 \text{—} \right)_z$.

Из растворов его могут быть образованы жесткие пленки. Полученная поликислота открывает новую возможность синтеза как самих линейных полифениленов, так и их производных.

Аналогичные описанным превращения¹ могут быть осуществлены также через ди-(N-нитрозо-N-ацетил)диамины.

В. П. Паричи и А. А. Берлин

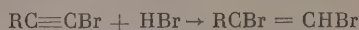
Лаборатория анизотропных структур
Академии наук СССР

Поступило
12.VI.1958

РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ БРОМИСТОГО ВОДОРОДА К 1-БРОМАЦЕТИЛЕНАМ

Глубокоуважаемый редактор!

Недавно было показано, что радикальное гидробромирование замещенных винилбромидов протекает по схеме транс-присоединения [1,2]. Мы получили совсем иные результаты при проведении этой реакции в ряду ацетиленов. Фотохимическое гидробромирование метилбромацетиленов (I) и трет. бутилбромацетиленов (II)



протекает стереоспецифично и приводит к продуктам цис-присоединения бромистого водорода, т. е. к транс-дибромолефинам. Реакция проводилась при освещении ртутно-кварцевой лампой при -75° без растворителя или в среде пентана. При проведении реакции в пентане (I) дал с выходом 92% 1,2-дибромпропен с т. кип. $63-65^\circ$ (61 мм), n_D^{20} 1,5302, содержащий, судя по ИК-спектру ($\nu_{804,40}$) $75 \pm 7,5\%$ транс-изомера. Чистый транс-1,2-дибромпропен, синтезированный бромированием метил-ацетиленов в пропионовой кислоте в присутствии LiBr при -30° имеет т. кип. $46-47^\circ$ (40 мм); n_D^{20} 1,5335; ν_{800} 5,8.

Аналогичное гидробромирование (II) привело к трет.бутилдибромэтилену (III), выход 89%, т. кип. 68—70° (16 мм); n_D^{20} 1,5171, содержащему согласно ИК-спектру (κ_{980} 0,56) $95 \pm 5\%$ транс-изомера. Чистый транс-(III), синтезированный бромированием трет. бутилацетилена в уксусной кислоте в присутствии LiBr, имеет т. кип. 68—69° (16 мм), n_D^{20} 1,5179; κ_{980} 0,58. Специальными опытами установлено, что цис-(III) в условиях реакции не изомеризуется; поэтому фотохимическое гидробромирование бромацетиленов представляет собой радикальную реакцию цис-присоединения.

Л. Д. Бергельсон

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. H. L. Goering, L. L. Sims, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4638 (1955).
2. H. L. Goering, D. W. Larsen, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2654 (1957).

СОДЕРЖАНИЕ ЗА 1958 г.

№ 1

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- В. С. Молчанов и Н. Е. Прихидько. Коррозия силикатных стекол щелочными растворами. Сообщение 2. Зависимость между составом стекол и их устойчивостью к действию щелочей 3
Н. А. Горюхови Ф. Я. Галахов. Твердые растворы в системе $Al_2O_3-SiO_2$ 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- А. А. Баландин, Е. И. Клубуновский, М. П. Козина и О. Д. Ульянова. Термохимическое определение энергий связей. Сообщение 1. Энергия связей $Sn-C$ в тетраметил- и тетраэтилолово 12
А. А. Баландин, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, М. Б. Неймани Е. И. Попов. Применение радиоуглерода для сравнения скоростей дегидрогенизации бутана и бутилена 18
Г. П. Белюновская, Б. А. Долгопосок, Ж. Д. Васютина и М. Н. Кулакова. Окислительно-восстановительные системы для иницирования радикальных процессов. Сообщение 8. О механизме действия системы, содержащей этилендиамин и гидроперекиси 24

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Р. Х. Фрейдлина и Е. И. Васильева. Гидролиз полигалоидуглеводородов, содержащих $CNaI_2$ -или $CCl_2=CH$ -группу 35
А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Ф. К. Величко. Синтез и свойства трихлорметильных и γ,γ -дихлораллильных соединений ртути 40
К. А. Андрианов, С. А. Голубцови Е. А. Семенова. О некоторых реакциях аминогруппы в триэтиламиносилане 47
В. А. Пономаренко, Ю. П. Егорови Г. Я. Взенкова. Получение и свойства некоторых алкилсиландейтеридов 54
Е. Н. Ростовский, С. Н. Ушакови А. Н. Барина. О свойствах ряда сложных виниловых эфиров. Сообщение 1. О полимеризации и скорости омыления мономеров 59
М. Ф. Шостаковский и Л. И. Шмонина. Исследование радикального механизма присоединения полигалоидных соединений к винилацетату 64
М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапирои Ф. П. Сидельковская. Исследование в области лактонов и лактамов. Сообщение 10. О реакции присоединения сероводорода к виниллактамам 68
М. И. Батуев, А. П. Мещерякови А. Д. Матвеева. Оптическое исследование строения низших полимеров изобутилена. 75
Г. С. Колесников, В. В. Коршаки Т. В. Смирнова. Синтез полиарилалканов. Сообщение 2. Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с диарилалканами 85
В. В. Коршак, В. В. Голубеви Г. В. Карпова. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 6. Смешанные полиэферы этиленгликоля и двух дикарбоновых кислот 88

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Е. А. Чернышев. Синтез некоторых кремнефосфорорганических соединений 96
Я. Л. Гольдфарб, Б. П. Фабричный и И. Ф. Шалавина. Осинтезе β -(2-тиенил)аланина 98
Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленкои О. Ю. Охлобыстин. Действие триэтилоалюминия и диизобутилоалюминийгидрида на хлориды металлов VI группы в присутствии окиси углерода. Синтез карбониллов хрома, молибдена и вольфрама 100

| | |
|--|-----|
| Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и И. Л. Сафонова. Гидрирование фенилциклопропана в присутствии палладиевой и платиновой черни | 102 |
| А. И. Штенштейн, Ю. Г. Дубинский, Е. А. Яковлева, И. В. Гостунская и Б. А. Казанский. О каталитических реакциях на поверхности твердых амидов кальция и калия | 104 |
| А. П. Мещеряков и Л. В. Петрова. Синтез кетокислот из эфиров монохлорангидридов двухосновных кислот и олефинов | 106 |
| М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов и А. П. Алимов. Синтез сложного дивинилового эфира винной кислоты | 108 |
| М. Ф. Шостаковский и Л. И. Шмонина. К вопросу о получении гексахлорбутадиена | 109 |
| М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская. Исследование в области лактонов и лактамов. Сообщение 11. Конденсация окиси этилена с лактамами | 111 |
| Б. Н. Долгов, Ю. И. Худобин и Н. П. Харитонов. Реакции каталитической дегидроконденсации триалкил-, триарилсиланов с окси-, оксо- и полиоксиорганическими соединениями | 113 |
| В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе и В. В. Коршак. Из области гетероцепных полиамидов. Сообщение 5. Исследование кинетики образования смешанных полиамидов из гексаметилендиаммонийазелаиата и ϵ -капролактама | 115 |

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

| | |
|---|-----|
| М. Г. Воронков и Ю. И. Скорик. Трис(триалкилсилил)фосфиты | 119 |
| А. Родионов, Д. Шигорин, Т. Талалаева и К. Кочешков | 120 |

ХРОНИКА

| | |
|--|-----|
| Выездная сессия Отделения химических наук Академии наук СССР | 121 |
|--|-----|

№ 2

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|-----|
| В. А. Климова и И. Ф. Дубинина. Новый вариант метода определения азота по Дюма | 129 |
|--|-----|

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| А. А. Баладин, Л. Х. Фрейдлин и Н. В. Никифорова. Кинетика каталитического восстановления перекиси и гидроперекисей. Сообщение 2. Гидрирование перекиси бензоила, третичнобутилпербензоата и гидроперекиси циклогексена | 133 |
| Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баладин и Г. А. Фридман. Парофазный гидролиз галоидбензолов на промотированном фосфатном катализаторе | 145 |

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Т. Т. Васильева и Р. Х. Фрейдлина. Синтез α -галоидкарбоновых кислот, содержащих в ω -положении реакционноспособные группы | 152 |
| К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, И. В. Трофимова, Р. А. Турецкая и В. Д. Крылов. Об изменении каталитической активности кремнемедных сплавов в процессе прямого синтеза этилхлорсиланов | 157 |
| Б. А. Арбузов и А. Г. Хисматуллина. О составе смоляных кислот живицы <i>Pinus Pithyusa</i> и <i>Pinus Insignis</i> | 166 |
| Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова и Ю. П. Егоров. Превращения н.ундекана в присутствии некоторых металлов восьмой группы под давлением водорода в проточной системе | 174 |
| Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова и З. П. Полякова. Превращения метаксилора в присутствии галоидных солей металлов в жидкой фазе | 181 |
| В. Ф. Кучеров, И. В. Березин и И. Н. Назаров. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 19. Инфракрасные спектры циклических лактонов | 186 |
| И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. Г. Бухаров. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 20. Стереохимия окисления перуксусной кислотой изомерных 1,4-эндометилен- Δ^5 -циклогексен-2,3-дикарбоновых кислот и их производных | 192 |
| И. Н. Назаров и С. И. Завьялов. Взаимодействие магнийорганических соединений с 2-бромдигидрорезорцином | 200 |

| | |
|--|-----|
| М. Ф. Шостаковский и И. А. Чекулаева. Синтез и превращения виниловых эфиров этаноламинов. Сообщение 9. Четвертичные аммониевые соли виниловых эфиров этаноламинов | 204 |
| В. В. Коршак, И. А. Грибова и В. К. Шитиков. Исследование в области фосфорорганических полимеров. Сообщение 2. Поликонденсация ди-β-хлорэтиловых эфиров алкил- и арилфосфиновых кислот | 210 |
| В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе и В. Ф. Петрова. Из области гетероцепных полиамидов. Сообщение 6. Получение полиамидов и полиамидоэфиров путем аминолита полиэфиров | 217 |
| В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский и Е. С. Кронгауз. Из области гетероцепных полиамидов. Сообщение 7. О тепловой деструкции полигексаметиленадипинамида | 221 |
| Г. С. Колесников и Г. М. Погосян. Карбоцепные полимеры и сополимеры. Сообщение 1. Синтез и полимеризация 4-алкоксистиров | 227 |

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| | |
|--|-----|
| М. И. Батуев, И. И. Бардышеви А. Д. Матвеева. Спектры комбинационного рассеяния света некоторых терпеновых углеводородов | 232 |
| А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, Е. И. Попов, Ю. И. Дербенцев и С. Л. Виноградов. Применение радиоуглерода для исследования механизма дегидратации этилового спирта над окисью алюминия | 233 |
| К. Т. Порошин. Об изменении белковой молекулы. Сообщение 2. Присоединение аминокислот и пептидов по карбоксильным группам белковой молекулы | 236 |
| И. Н. Назаров и Ж. А. Красная. О полиеновой конденсации альдегидов | 238 |
| Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский. Каталитическое восстановление алкилфурилкарбинолов в алкилфураны | 240 |
| А. Н. Шидловская, Я. К. Сыркин, И. Н. Назаров и Д. В. Соколов. Дипольные моменты пространственных изомеров 2-метил-4-кетодакагидрохинолинов | 241 |
| А. Н. Несмеянов и Н. С. Кочеткова. Взаимодействие ферроцена с олефинами | 242 |
| Г. С. Колесников и Т. А. Соболева. Синтез сополимеров этилена | 242 |
| Я. Т. Эйдуся М. В. Ордян. О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 19. Гидроконденсация окиси углерода с пентеном-2. Взаимное превращение пентена-2 и пентена-1 в условиях этой реакции | 243 |
| В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, А. Д. Петров и Н. А. Задорожный. Платинохлористоводородная кислота как катализатор в реакции присоединения гидридсиланов к неопределенным соединениям | 247 |
| И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, В. И. Иванов, Н. Я. Ленишина и В. С. Иванова. Исследование некоторых окислительных реакций целлюлозы методом инфракрасной спектроскопии | 249 |

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

| | |
|--|-----|
| И. Е. Старик и Н. Г. Розовская | 252 |
|--|-----|

№ 3

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| Э. Н. Дейчман. Изучение свойств гидроокиси индия и отделение индия от цинка | 257 |
|---|-----|

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| О. В. Крыловой Е. А. Фокина. Изучение зависимости каталитической активности бинарных соединений металлов второй группы с неметаллами от положения элементов в периодической системе Менделеева. Сообщение 3. Каталитическое разложение изопропилового спирта на сульфиды металлов второй группы | 266 |
| Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова и Л. М. Постников. Новый метод определения констант скоростей элементарных реакций атомов и радикалов | 277 |
| Л. В. Радужкевич. Исследование капиллярной конденсации паров в высокодисперсных системах. Сообщение 2. Оценка некоторых приближенных расчетов капиллярно-конденсированных объемов | 285 |

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|-----|
| Р. Г. Петрова и Р. Х. Фрейдлина. Синтез меркаптанов, дисульфидов и сульфокислот, содержащих трихлорметильные, дихлорвинильные или карбоксильные группы | 290 |
| И. Л. Кнунянц, Р. Н. Стерлин, Л. Н. Пинкина и Б. Л. Дяткин. Реакции фторолефинов. Сообщение 7. Присоединение хлорангидридов кислот к фтористому винилдену и трифторэтилену | 296 |
| М. Ю. Лукина, С. В. Зотова и Б. А. Казанский. Изомеризация 1,1,2-триметилциклопропана в присутствии палладированного и платинированного угля | 300 |
| Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин и Л. М. Феофанова. Превращения н. гептана на окисно-металлических катализаторах под давлением водорода в проточной системе | 305 |
| Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский. Каталитический гидрогенолиз фурановых соединений | 309 |
| И. И. Шуйкин и Т. И. Нарышкина. Контактно-каталитическая дегидроциклизация пентадиена-1,3 | 316 |
| Ф. А. Урманчеев, Е. А. Робинзон, С.-Х. Г. Кашаев и Б. Ле. Определение индивидуального углеводородного состава бензинов нефтей Татарии. Сообщение 2. Бензин из нефти Ромашкинского месторождения (Минибаевская площадь) | 324 |
| И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. Г. Бухаров. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 21. Окиси изомерных 1,4-индометилен-2-метил- Δ^5 -циклогексен-2,3-дикарбоновых кислот и их превращения | 328 |
| И. Н. Назаров и Э. А. Мистрюков. Производные ацетиленов. Сообщение 180. Амины винилацетиленового ряда. Влияние следов железа на реакцию Манниха с винилацетиленовыми углеводородами | 335 |
| М. Ф. Шостаковский и Е. В. Дуброва. Синтез и превращения дивинилового эфира | 339 |
| Т. М. Фрунзе и В. В. Коршак. Из области гетероцепных полиамидов. Сообщение 8. О растворимости смешанных полиамидов | 344 |
| В. В. Коршак, Г. С. Колесников и Л. С. Федорова. Синтез полиариленалкенов. Сообщение 3. Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с фторбензолом | 353 |

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| | |
|--|-----|
| В. Г. Давидов и А. Д. Семенов. Определение фосфора в природных водах при помощи экстрагирования фосформолибденовой гетерополиокислоты бутиловым спиртом | 357 |
| Г. Н. Нечипоренко. Определение сульфатных ионов методом прямого титрования азотнокислым свинцом с дитизоном в качестве индикатора | 359 |
| Д. Н. Курсанов и Н. К. Баранецкая. γ -Бензилпиридиний-N-циклопентадиенилид | 362 |
| И. А. Шихиев, Л. А. Каютенко и Э. Лукевич. Исследования в области синтеза и превращений неопределенных кремнеорганических соединений. Сообщение 9. Синтез смешанных кремнеорганических гликолей диацетиленового ряда | 363 |
| И. Н. Назаров и М. В. Мавров. Дегидратация виниловых карбинолов | 365 |
| В. Ф. Кучеров, Г. М. Сегаль и И. Н. Назаров. Стереохимия окисления Δ^4 -окталинкарбоновых кислот | 367 |
| А. В. Топчиев, А. А. Прохорова, Я. М. Паушкин и М. В. Куршев. Исследования в области соединений бора. Сообщение 1. Синтез триаллилбора | 370 |
| И. Н. Назаров и И. А. Гурвич. Синтез 9-метил-4-окси- Δ^5 -6-окталона | 371 |
| Н. И. Шуйкин и М. И. Черкашин. О каталитических превращениях диалкилазамещенных циклогексана под давлением водорода | 373 |
| А. В. Топчиев, И. М. Толчинский и Б. А. Кренцель. О возможности полимеризации этилена в полиэтилен в присутствии литийгидрида, алюминийгалоида и четыреххлористого титана | 375 |
| И. С. Андреева, В. И. Иверонова, Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин, В. А. Шибнев и Н. Е. Шудков. Исследование структуры пептидов, содержащих глицин и l-пролин | 376 |
| Л. Х. Фрейдлин, А. С. Султанов и М. Ф. Абидова. Исследование избирательности действия катализаторов. Сообщение 1. Восстановление окиси мезитила и кротонового альдегида на цинковом катализаторе | 378 |

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

| | |
|--|-----|
| А. Е. Шильов и Н. Н. Бубнов. Электронный парамагнитный резонанс в системе $R_3Al-TiCl_4$ | 381 |
|--|-----|

№ 4

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- А. Ф. Капустинский, А. А. Шидловский и Ю. С. Шидловская.
Теплоты образования галогенатов аммония и щелочных металлов . . . 385

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- А. В. Киселеви Е. В. Храпова. Адсорбция паров азота на графитированных сажах и угле . . . 389
Л. В. Радужкевич. Исследование капиллярной конденсации паров в высокодисперсных системах. Сообщение. 3. Капиллярная конденсация в ячейках из двух контактирующих шаров разного радиуса . . . 403
В. В. Патрикеев, А. А. Баландин и М. Л. Хидекель. Адсорбция и катализ. Сообщение. 1. Гидрогенизация малиновой и фумаровой кислот в жидкой фазе . . . 411

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Б. М. Михайлови В. А. Вавер. Борорганические соединения. Сообщение 22. О механизме гидролиза эфиров диарилборных кислот . . . 419
И. Л. Кпунянд, Р. Н. Стерлини В. Е. Богачев. Реакции фторолефинов. Сообщение 2. Получение и некоторые свойства 2-йодперфторпропилена . . . 425
Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева, Н. Ф. Кононови И. Н. Курдюмова. Исследование свойств окисно-металлических катализаторов реформинга бензинов. Сообщение 3. Превращения фракции ст. кип. 89,5—126° бензина нефтей Второго Баку на палладиевом катализаторе . . . 428
Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко, А. Л. Педилина, М. П. Тетерина, А. Н. Кислинский и Г. Д. Гальперн. Изомеризация насыщенных углеводородов. Сообщение 1. Изомерные превращения алканов состава C_8-C_{10} . . . 437
И. Н. Назарови А. Ш. Шарифканов. Гетероциклические соединения. Сообщение 58. Синтетические обезболивающие вещества. XIX. Синтез бензойных и феноксиуксусных эфиров 1-алкенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолов . . . 446
И. Н. Назаров, А. Ш. Шарифканови К. Ф. Данилова. Гетероциклические соединения. Сообщение. 59. Синтетические обезболивающие вещества. XX. Синтез бензойных и феноксиуксусных эфиров 1-алкенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолов . . . 452
И. Н. Назарови Э. А. Мистрюков. Производные ацетилена. Сообщение 181. Гидратация винилацетиленовых аминов в неопределенные β-аминокетоны . . . 460
И. Н. Назарови Э. А. Мистрюков. Производные ацетилена. Сообщение 182. Новый метод синтеза дивинилкетонных расщеплением йодметилатов алкенил-β-диэтиламинотилкетонных . . . 465
Б. А. Долгопосок, Б. Л. Ерусалимский и Е. И. Тинякова. Генерирование свободных радикалов в растворах и их реакции в модельных системах . . . 469
В. В. Коршак, В. А. Замятина и Н. И. Бекасова. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 9. Катализаторы реакции полиэтерификации . . . 482
В. В. Коршак, Н. И. Бекасова и В. А. Замятина. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 10. Кинетика поликонденсации диэтилолтерфталата . . . 486
Г. С. Колесников, В. В. Коршаки А. П. Супрун. Синтез полиарилалкилов. Сообщение 4. Влияние температуры на течение совместной поликонденсации бензола и хлорбензола с дихлорэтаном . . . 492

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Л. Х. Фрейдлин, М. Ф. Абидова и А. С. Султанов. Механизм восстановления аллилового спирта на цинковом и цинк-медном катализаторах . . . 498
Б. А. Кренцель, А. В. Топчев, и Л. Г. Сидорова. Получение кристаллического полипропилена полимеризацией технического пропилена с триизобутилламинием и четыреххлористым титаном . . . 500
А. М. Маркевич, Р. И. Мошкина и Л. Ф. Филиппова. О механизме образования двуокиси углерода при окислении формальдегида . . . 502
М. Г. Воронков и Ю. И. Скорик. Синтез триалкилванадатов и триалкил-антимонитов . . . 503

| | |
|--|-----|
| А. Н. Башкиров, Ю. Б. Кагани Г. А. Клигер. Состав продуктов синтеза аминов из окиси углерода, водорода и аммиака | 504 |
| Н. И. Шуйкини И. Ф. Бельский. Гидрирование алкил- α -фурилкарбинолов на Ni—ZnO-катализаторе | 506 |
| Н. И. Шуйкини Т. И. Нарышкина. Каталитическая дегидроциклизация 2-этилбутадиена | 508 |
| Ю. П. Егоров, Л. А. Лейтес и В. Ф. Мионов. О транс-конфигурации 1,2-дисилилзамещенных этиленов | 510 |
| А. Д. Петрови С. И. Садых-Заде. О присоединении винилацетилена к гидридсиланам | 513 |
| И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер. Гидратация β -цианэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов. Алкоголиз продуктов гидратации | 514 |
| И. Н. Назарови Н. В. Кузнецов. Синтез циклических γ -диаминов | 516 |

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

| | |
|--|-----|
| М. Ф. Шостаковский и А. Х. Хоменко | 519 |
| А. В. Киселеви Д. П. Пошкус | 520 |

ХРОНИКА

| | |
|---|-----|
| Юбилейная сессия Отделения химических наук Академии наук СССР от 30—31 октября 1957 г. и общее собрание Отделения химических наук 19—20 декабря 1957 г. | 521 |
| И. Д. Петрови Н. И. Шуйкин. Химическая конференция в Федеративной Республике Германии в 1957 г. | 524 |

№ 5

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|-----|
| Ф. Я. Галахов. Изучение глиноземистой области тройных алюмосиликатных систем. Сообщение 3. Система $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ | 529 |
|--|-----|

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| М. М. Дубинини Е. Г. Жуковская. Об адсорбционных свойствах углеродных адсорбентов. Сообщение 2. Исследование адсорбционных свойств активных углей по парам бензола и азота | 535 |
| Б. М. Михайлов, В. Г. Киселеви В. С. Богданов. Радиационно-химические превращения органических веществ. Сообщение 3. Превращения этилена под влиянием быстрых электронов | 545 |
| С. М. Самойлови А. М. Рубинштейн. Исследование физических и химических свойств WS_2 -катализаторов. Сообщение 2. Адсорбционные свойства смешанных катализаторов WS_2 —глина | 550 |
| С. М. Самойлови А. М. Рубинштейн. Исследование физических и химических свойств WS_2 -катализаторов. Сообщение 3. Фазовый состав и адсорбционные свойства смешанного катализатора $\text{WS}_2\text{—NiS—Al}_2\text{O}_3$ | 557 |

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|-----|
| Л. Г. Макарова и М. К. Матвеева. Разложение борфторида фенилдиазона в эфирах бензолсульфокислоты и в ацетофеноне | 565 |
| Е. А. Тимофеева и Н. И. Шуйкин. Контактно-каталитическая дегидрогенизация н-пентана при различных температурах | 570 |
| Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко, А. Л. Цеделина и М. П. Тетерина. Изомеризация насыщенных углеводородов. Сообщение 2. Изомерные превращения алканов состава $\text{C}_{12}\text{—C}_{18}$ | 575 |
| И. Н. Назарови Э. А. Мистрюков. Производные ацетилена. Сообщение 183. Новый метод синтеза 4-пиперидонов действием аммиака или первичных аминов на алкенил- β -диалкиламиноэтилкетоны | 584 |
| М. С. Кондакова и Я. Л. Гольдфарб. Синтез некоторых бифункциональных производных из 2,5-диметилтиофена | 590 |
| Г. С. Колесников, В. В. Коршаки А. П. Супрун. Синтез полиариленакилов. Сообщение 5. Влияние концентрации катализатора на течение процесса совместной поликонденсации бензола и хлорбензола с 1,2-дихлорэтаном | 600 |
| Г. С. Колесников, В. В. Коршаки А. П. Супрун. Синтез полиариленакилов. Сообщение 6. Влияние соотношения исходных компонентов на течение процесса совместной поликонденсации бензола и хлорбензола с 1,2-дихлорэтаном | 605 |
| В. В. Коршак, Н. И. Бекасова и В. А. Замятина. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 11. Химическая деструкция полиэтилентерефталата | 614 |

| | |
|--|-----|
| В. В. Коршак, Г. С. Колесников и Б. А. Жубанов. Фосфорорганические полимеры. Сообщение 3. Поликонденсация <i>p</i> -хлорфенилдихлорфосфина с 1,2-дифенилатаном | 618 |
|--|-----|

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| | |
|--|-----|
| Н. И. Шуйкин, М. И. Черкашин и Г. К. Гайворанская. Каталитическая изомеризация дициклопентила под давлением водорода | 626 |
| М. И. Кабачник и С. Т. Иоффе. К изучению таутомерии в апротных средах. Сообщение 1. Протолиз карбоновых кислот гексаметилтриаминотрифенилкарбинолом | 628 |
| И. Н. Назаров, А. А. Ахрем и А. В. Камерницкий. Стереохимия реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Реакции 2-метилциклогексанона. | 631 |
| Б. В. Эршлер и В. Г. Фирсов. О радиационно-химическом окислении двухвалентного железа в водных растворах | 633 |
| И. Н. Назаров, Г. В. Александрова и А. А. Ахрем. Введение оксиацетонной, глицериновой и диоксикарбоновой боковых цепей в производные цис- и транс-декалинов | 634 |
| В. В. Коршаки и С. В. Виноградова. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 12. Полиэфиры терефталевой и изофталевого кислот и двухатомных фенолов | 637 |
| Л. Х. Фрейдли и А. С. Султанов и М. Ф. Абидова. Исследование избирательности действия катализаторов. Сообщение 2. Восстановление окиси мезитила на медном и цинк-медном катализаторах | 640 |
| Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, В. К. Бутюгин, Л. Г. Либеров и Н. Д. Степанова. Превращения бутилена в условиях синтеза из СО и Н ₂ над плавящими железными катализаторами | 642 |
| К. А. Андрианов и В. Г. Дулова. Синтез некоторых производных триметилсилокситана | 644 |
| В. И. Иванов и И. К. Кузнецова. О химической природе слабых связей в молекуле целлюлозы. Сообщение 1. Влияние карбоксильных групп в молекуле целлюлозы на устойчивость глюкозидной связи | 646 |
| И. Л. Кнуляк и Б. Л. Дяткин. Взаимодействие некоторых фторолефинов с фенолами | 648 |

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

| | |
|--|-----|
| В. В. Коршаки и К. К. Мозгова. Новый способ получения привитых сополимеров | 651 |
|--|-----|

ХРОНИКА

| | |
|--|-----|
| А. Д. Петров и Н. И. Шуйкин. Химическая конференция в Германской Федеративной Республике в 1957 г. | 652 |
|--|-----|

№ 6

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| А. Ф. Капустинский. Закон Авогадро и некоторые новые его формулировки | 657 |
|---|-----|

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|-----|
| А. В. Киселев, В. В. Хопина и Ю. А. Эльтеков. Адсорбция смеси толуола и гептана на силикагелях и сажах | 664 |
| В. М. Казакова и Я. К. Сыркин. Диэлектрическая поляризация молекулярных соединений йода и брома. | 673 |
| И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн и В. В. Жебровский. О пассивирующих свойствах пигментов | 679 |

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| О. А. Реутов. Исследование электрофильных и гомолитических реакций замещения у атома углерода методом изотопного обмена | 684 |
| Л. Г. Макарова и Е. А. Грибченко. Разложение борфторидов арилдиазониев в эфирах бензойной кислоты | 693 |
| М. Г. Воронков, В. П. Давыдова и Б. Н. Долгов. Исследования в области алкоксисиланов. Сообщение 10. Новый метод синтеза циклических эфиров диалкилсиландиолов и ортокремневой кислоты | 698 |

| | |
|--|-----|
| Д. Н. Андреев и Э. В. Кухарская. О некоторых свойствах связи Si—C _{арил} в кремнеорганических соединениях, содержащих в γ-положении карбоксильную или сложноефирную группу | 702 |
| Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский и М. А. Зверева. Эфиры этилфосфинистой кислоты и их некоторые превращения. Сообщение 8. Смешанные ангидриды диалкилфосфористой, этилфосфинистой и диэтилфосфинистой кислот | 706 |
| М. А. Попов и Н. И. Шуйкин. Каталитический синтез нитрилов. Сообщение 1. Ципирование бутанола-1 аммиаком в присутствии никель-глиноземных катализаторов | 713 |
| Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшепцева и Н. Ф. Копонов. Исследование свойств окисно-металлических катализаторов реформинга бензинов. Сообщение 4. Реформирование фракции с т. кип. 89,5—126° бензина нефтей Волго-уральской группы на палладиевом катализаторе, обработанном сероводородом | 719 |
| Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева и Т. П. Добрынина. Контактнокаталитическая дегидрогенизация изопентана в зависимости от температуры | 726 |
| Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко, А. Л. Цедилина, А. Н. Кислинский и Г. Д. Гальперн. Изомеризация насыщенных углеводородов. Сообщение 3. Изомерные превращения цикланов | 730 |
| И. Н. Назаров, А. Ш. Шарифканов и К. Ф. Данилова. Гетероциклические соединения. Сообщение 60. Синтетические обезболевочные вещества. ХХI. Синтез эфиров α-формы 1-алкенил-2,5-диметил-4-пиридиолов | 739 |
| Я. Л. Гольдфарб и В. К. Зворыкина. Изучение N-оксидов некоторых гетероциклических оснований. Сообщение 1. О получении и свойствах N-оксидов никотина | 748 |
| М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова и Е. В. Дуброва. Исследование в области низкомолекулярной полимеризации. Сообщение 3. Взаимодействие дивинилового эфира с четыреххлористым углеродом | 756 |
| Г. С. Колесников и Т. А. Соболева. Карбоцепные полимеры и сополимеры. Сообщение 4. Синтез и полимеризация метилового эфира 4-винилбензойной кислоты | 760 |
| Г. С. Колесников, В. В. Коршаки и А. П. Супрун. Синтез полиариленакилов. Сообщение 7. Совместная поликонденсация систем дихлорэтанбензол—фторбензол и дихлорэтан—хлорбензол—фторбензол | 763 |
| Г. С. Колесников, В. В. Коршаки и Т. В. Смирнова. Синтез полиариленакилов. Сообщение 8. Перезарлирование дифенилметана | 767 |

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| | |
|--|-----|
| Г. В. Быков. Частоты валентных колебаний и электронные заряды связей C—N в углеводородах | 771 |
| Г. В. Быков. Электронные заряды связей в ацетилене | 773 |
| В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова. Об особенностях окисления целлюлозы перйодатом натрия и хлоритом натрия | 775 |
| Б. М. Михайлов и Т. А. Неголева. О действии первичных аминов на эфиры алкилхлорборных кислот | 777 |
| К. А. Андрианов и А. А. Жданов. Синтез тетракис-(триэтилсилокси) титана и тетракис-(триэтилсилокси) олова | 779 |
| А. П. Мещеряков и В. Г. Глуховцев. Синтез 1-циклопропил-2-циклогексилциклопропана | 780 |
| Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Г. С. Колесников и Б. А. Жубанов. О некоторых фосфорсодержащих полиамидах | 783 |
| Е. Д. Каверзнева и Ф. В. Шамова. Выделение углеводсодержащих пептидов из ферментативных гидролизатов яичного альбумина | 785 |
| В. Ф. Миронов и А. Д. Петров. Синтез винил- и β-галогенвинилзамещенных силанов | 787 |
| В. К. Зворыкина, Ф. Д. Алашев и Я. Л. Гольдфарб. Получение N-оксидов N-метиланабазина | 788 |
| В. А. Климова и Г. Ф. Анисимова. Одновременное определение углерода, водорода и азота | 791 |

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

| | |
|--|-----|
| Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич и А. Л. Чистяков. Расчет энергий сопряжения для \bar{S} -трифенилциклопропенил-катиона | 793 |
| Л. Д. Бергельсон и Л. П. Баденкова. Поведение диастереоизомеров при реакциях S _N 2 | 793 |

| | |
|---|-----|
| М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и Л. В. Кондратьева | 794 |
| М. М. Шемякин, М. Н. Колосов, Ю. А. Арбузов, В. В. Оноприенко и Г. А. Шатенштейн. Путь синтеза кольца А тетрациклинов | 794 |

ХРОНИКА

| | |
|---|-----|
| Никита Александрович Торопов (к пятидесятилетию со дня рождения) | 796 |
| Общее собрание Отделения химических наук АН СССР от 27—28 февраля 1958 г. | 796 |

№ 7

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|-----|
| В. С. Молчанов и Н. Е. Прихидько. Коррозия силикатных стекол щелочными растворами. Сообщение 3. Ингибиторы щелочной коррозии стекол. | 802 |
|--|-----|

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова и В. Н. Сеткина. Водородный обмен в процессе гетеролитических реакций. Обмен атомов водорода при замещении йода в йодистых алкилах | 809 |
| А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин и Н. А. Прибыткова. Свойства и структура $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов. Сообщение 1. Влияние состава и условий термической обработки на активность и избирательность действия | 814 |
| Г. В. Быков. О распределении π -электронной плотности и межатомных расстояниях. Сообщение 4. Расчетные полумпирические уравнения. | 822 |
| Г. В. Быков. О распределении π -электронной плотности и межатомных расстояниях. Сообщение 5. π -Электронные заряды связей в органических соединениях. | 827 |

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| А. Н. Несмеянов, Е. И. Васильева и Р. Х. Фрейдлина. ω, ω' -Иминодикарбоновые кислоты и некоторые их производные | 834 |
| А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин и Р. Х. Фрейдлина. Амины, содержащие CSi_3 -группу и их основность | 841 |
| Л. И. Захаркин. Действие магнийорганических соединений на 1-хлор-3-алкоксипалкины-1 | 846 |
| Л. И. Захаркин и В. В. Корнева. Присоединение хлоридов серы к $\text{RSH}=\text{CSi}_3$ в нейтральной и кислой средах | 852 |
| Б. М. Михайлов и Н. С. Федотов. Борорганические соединения. Сообщение 24. Действие уксусной кислоты и уксусного ангидрида на фенилбордихлорид и дифенилборхлорид | 857 |
| Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева. Борорганические соединения. Сообщение 25. О действии органических кислот на <i>n</i> -бутиловый эфир <i>n</i> -пропилхлорборной кислоты | 860 |
| Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин и В. Л. Виноградов. Сравнительное изучение каталитических свойств платины в условиях ароматизации бензина при атмосферном и повышенном давлениях водорода | 866 |
| И. Н. Назаров и Ж. А. Красная. К синтезу кетонов полиенового типа пиролизом ацетоацетатов | 870 |
| В. В. Коршак, И. А. Грибова и М. А. Андреева. Исследование в области фосфорорганических полимеров. Сообщение 4. О полиэфирах некоторых фосфиновых кислот и гидрохинона | 880 |
| Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, В. Л. Цетлин и Н. В. Климентова. Карбоцепные полимеры и сополимеры. Сообщение 5. Синтез и свойства сополимеров акрилонитрила и метилметакрилата | 886 |

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| | |
|--|-----|
| В. М. Михайлов, А. Н. Блохина и Н. С. Федотов. Получение бромидов борорганических соединений из эфиров борорганических кислот и борорганических хлоридов | 891 |
| Е. А. Тymoфеева, Н. И. Шуйкин, В. С. Смирнов, Т. П. Добрынина, Ю. Н. Плотников и Г. С. Петряева. Дегидрогенизация углеводородов различного строения в присутствии алюмохромокалиевого катализатора | 893 |

| | |
|---|-----|
| Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, Т. П. Добрынина, Ю. Н. Плотников, Г. С. Петряева и В. М. Клейменова. Превращения н. алканов состава C_5-C_9 в присутствии алюмохромокалиевого катализатора | 896 |
| М. Г. Ширмазани и М. Е. Дяткина. К вопросу о строении иона $Mo(CN)_8^{4-}$ | 898 |
| Я. И. Миндлин и К. А. Андрианов. Синтез <i>m</i> -трифторметилфенилметилдиэтоксисилана и <i>m</i> -трифторметилфенилтриэтоксисилана | 899 |
| Я. Л. Гольдфарб и В. К. Зворыкина. Получение <i>N</i> -окисей α -и α' -аминоникотина | 901 |
| Я. Л. Гольдфарб и В. В. Киселева. О <i>R</i> - <i>N</i> -метил- α -метаникотоне. Действие бензоилхлорида на <i>N</i> -метил- α -никотон | 903 |

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

| | |
|---|-----|
| Г. С. Колесников и Л. С. Федорова. О механизме полимеризации акрилонитрила в присутствии трибутилбора | 906 |
| И. Л. Кнулянц, Е. И. Мысов и М. П. Красуская. Каталитическое гидрирование ϕ -олефинов | 906 |

ХРОНИКА

| | |
|--|-----|
| Годичное общее собрание Отделения химических наук Академии наук СССР | 908 |
| Φ . М. Шемякин. Всесоюзное совещание по хроматографии | 912 |

№ 8

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|-----|
| В. С. Молчанов и Н. Е. Прихидько. Коррозия силикатных стекол щелочными растворами. Сообщение 4. Разрушение стекол растворами различных гидроокисей | 917 |
|--|-----|

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|-----|
| Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. В. Борунова и А. Е. Агрономов. О связи между активностью и стабильностью никель-глиноземных катализаторов и макроструктурой носителя | 923 |
| А. М. Рубинштейн, В. М. Акимов и Л. Д. Кретькова. Свойства и структура $NiO-Al_2O_3$ -катализаторов. Сообщение 2. Рентгенографическое изучение влияния соотношения компонентов и условий термической обработки на фазовый состав и кристаллическую структуру | 929 |

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина и А. Н. Несмеянов. Реакция, обратная диспропорционированию, в ряду клещнеобразных соединений циркония | 937 |
| К. А. Андрианов и Л. М. Волкова. Синтез и исследование свойств жидких 1- <i>n</i> -гексаметил-(полифениламинометилметил)силоксанов | 941 |
| А. В. Топчиев, Н. С. Наметкини и Л. И. Карташева. Реакция бромистого этила с кремнием | 949 |
| А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, С. И. Садых-Заде и Е. А. Чернышев. Синтез новых видов кремнесодержащих мономеров | 954 |
| К. В. Никоноров и З. Г. Сперанская. Синтез октаалкилтетраамидпирофосфатов и октаалкилтетраамиддиопирофосфатов | 964 |
| А. Ф. Николоаев, С. Н. Ушаков и М. Э. Розенберг. Полимеризация и сополимеризация <i>N</i> -винильных соединений. Сообщение 4. Полимеризация винилфталимида | 968 |
| С. Д. Разумовский и С. С. Медведев. Кинетика реакции гидроперекиси кумола с триэтилететраамином в присутствии солей железа в водных растворах | 973 |
| А. Е. Гаврилова, М. Г. Гоникберг, В. Т. Александри и Х. Е. Стерин. Исследование гомогенного деструктивного гидрирования тетралина при высоких давлениях водорода | 981 |
| А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский и Г. К. Красильникова. Исследование в области винилариловых эфиров. Сообщение 7. Ионная и радикальная полимеризация и сополимеризация простых виниловых эфиров циклогексанола, β -декалола и β -нафтола | 990 |
| М. И. Батуев, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева и А. Д. Снеговатова. Оптическое исследование связи $C-N$ некоторых алкилсиланов и дисиланхлоридов и их хлорпроизводных в связи с особенностями их хлорирования | 996 |

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| | |
|---|------|
| К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Л. А. Кухарчук и Н. Н. Соколов. Синтез кремнеорганических соединений с фениленилосилановыми цепями молекул | 1004 |
| О. Ю. Охлобыстин и Л. И. Захаркин. Действие алюминийтриалкилов на треххлористый фосфор | 1006 |
| Н. И. Шуйкин, М. И. Черкашин и И. П. Яковлев. Гидрогенолиз дициклопентила на скелетном Ni—Al-катализаторе. | 1008 |
| Ю. М. Кесслер и А. И. Горбанев. Замечание к уравнению Глаубермана и Юхновского | 1010 |
| Л. Л. Щуковская и А. Д. Петров. Синтез кремне содержащих ацетиленовых спиртов | 1011 |

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

| | |
|---|------|
| Г. С. Колесников и Т. И. Ермолаева. Дифторангидрид н. бутилборной кислоты — катализатор полимеризации | 1015 |
| К. Т. Порошин. Об углеводно-пептидных комплексах | 1015 |

ХРОНИКА

| | |
|---|------|
| Олег Александрович Алекин (к пятидесятилетию со дня рождения) | 1016 |
| Общее собрание Отделения химических наук Академии наук СССР от 24—25 апреля 1958 г. | 1017 |

№ 9

| | |
|--|------|
| Михаил Михайлович Шемякин (к пятидесятилетию со дня рождения) | 1021 |
| Мартин Израилевич Кабачник (к пятидесятилетию со дня рождения) | 1023 |

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|------|
| С. З. Макаров и В. Н. Чамова. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 14. Изотермы растворимости тройной системы: $K_2CO_3-H_2O_2-H_2O$ | 1025 |
|---|------|

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|------|
| О. Кадлец и М. М. Дубинин. Исследование кинетики термического разложения твердых веществ. Сообщение 1. Термическое разложение углекислого свинца | 1031 |
| Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович, И. Е. Неймарк и М. А. Пинтовская. Исследование структуры гелей двуокиси титана независимыми методами | 1037 |
| Н. Н. Кавтарадзе. О природе максимума на изобарах адсорбции водорода на никеле, платине, железе, хrome и прочих металлах | 1045 |
| А. М. Рубинштейн и А. А. Слинкин. Свойства и структура NiO—Al ₂ O ₃ -катализаторов. Сообщение 3. Исследование соотношений между составом, магнитными свойствами и активностью | 1054 |

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|------|
| А. Е. Арбузов и Н. А. Разумова. Об эфирах пропиленгликольфосфористой кислоты и их превращениях | 1061 |
| М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Г. К. Козлова, В. С. Балабуха, М. М. Сенявин и Л. И. Тихонова. Синтез и испытание комплексобразующей способности некоторых фосфорорганических соединений | 1070 |
| К. А. Андрианов и А. А. Жданов. Взаимодействию металлов с гидроксилсодержащими кремнеорганическими соединениями. | 1076 |
| В. Ф. Мионов и Г. И. Никишин. Зависимость между структурой некоторых кремнеорганических соединений и их молекулярными рефракциями | 1080 |
| С. Д. Разумовский и С. С. Медведев. Полимеризация стирола в эмульсии под влиянием иницирующей системы гидроперекись кумола — триэтилентетрамин | 1088 |
| Е. И. Тинякова, В. Я. Богомольный и Т. Г. Журавлева. Реакции триазенов с диенолами и кислотами в углеводородных безводных средах | 1094 |
| В. К. Зворыкина и О. Я. Нейланд. О некоторых продуктах превращения диастереоизомерных γ -этил- β -N-карбэтоксиминокаприловых кислот | 1099 |
| Е. Н. Прилежаева и М. Ф. Шостаковски й. Синтез серусодержащих веществ на основе виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 16. О подвижности β -алкоксигрупп в этилалкил- и арилсульфидах | 1104 |
| Ф. П. Сидельникова, М. Г. Зеленская и М. Ф. Шостаков | |

| | |
|--|------|
| с к и й. Исследование в области лактонов и лактамов. Сообщение 12. Виниловый эфир N-(β -оксипропил) пирролидона | 1111 |
| С. Е. Якушкина и Н. В. Кислякова. Карбонилирование парадихлорбензола | 1119 |
| Г. С. Колесников, В. В. Коршаки и Т. В. Смирнова. Синтез полиариленактивов. Сообщение 9. Синтез и переарилрование монофтор- и монохлордифенилметанов | 1123 |

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| | |
|--|------|
| О. П. Голова, Н. М. Мерлис и З. В. Володина. Получение 1,6-ангидрогликофуранозы при термораспаде целлюлозы в вакууме | 1127 |
| Ю. В. Мнюх. Рентгеноструктурное исследование линейных полиэфиров | 1128 |
| К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и В. А. Шибнев. О взаимопревращении дикетопиперазина l-пролилглицина и его дипептидов | 1129 |

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

| | |
|--|------|
| А. В. Топчиев, Б. А. Крендель и Л. Г. Сидорова | 1133 |
| Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякин и М. Н. Колосов. Межмолекулярные взаимодействия у ацетилена и его производных | 1133 |

ХРОНИКА

| | |
|---|------|
| Выборы академиков и членов-корреспондентов Академии наук СССР | 1135 |
|---|------|

№ 10

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|------|
| С. К. Дуброво. Взаимодействие стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия с водными растворами. Сообщение 8. Действие растворов кислот на стеклообразные алюмосиликаты натрия с меняющимся кислородным числом | 1157 |
|--|------|

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|------|
| К. М. Николаев и М. М. Дубинин. Об адсорбционных свойствах углеродных адсорбентов. Сообщение 3. Исследование изотерм адсорбции газов и паров на активных углях в широком интервале температур, включающем критическую область | 1165 |
| Л. Я. Марголис. Основные закономерности каталитического окисления углеводородов. Сообщение 1. Адсорбция углеводородов на окислительных катализаторах | 1175 |
| А. А. Толстопятова, А. А. Баландин и Е. И. Карпейская. Кинетическое определение энергий связи с катализатором окислителя хрома | 1184 |
| Л. И. Авраменко и Р. В. Колесников. Реакция свободных этильных радикалов с молекулярным кислородом | 1192 |

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|------|
| А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. Н. Кост. Гомолитическая изомеризация 1,1,1-трихлор-2-бромпропена | 1199 |
| А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. Н. Кост. Бромирование 1,1,1-трихлорпропена | 1205 |
| К. Н. Анисимов и Б. В. Райсбаум. Исследования в области производных непредельных фосфиновых кислот. Сообщение 21. Эфиры и амиды β -изооктилосвинилфосфиновой кислоты | 1208 |
| Т. Я. Медведь и М. И. Кабачник. β -Этилмеркаптоэтилфосфиты и некоторые их свойства | 1212 |
| И. Л. Кнунянц и Н. П. Гамбарян. Определение прочности связи радикалов с серой в несимметричных сульфидах методом деструктивного бромирования | 1219 |
| К. Д. Невидеску и И. Г. Динулеску. Равновесие между изо- и нормальной формами 9-нитрофлуорена | 1228 |
| И. Н. Назаров и С. И. Завьялов. Синтез стероидных соединений и родственных им веществ. Сообщение 40. Синтез стероидных аналогов, не содержащих кольца В или С | 1233 |
| Н. И. Шушкин, Н. А. Поздняк и Ю. П. Егоров. Каталитическое алкилирование бензола алкенами в паровой фазе. Сообщение 2. Алкилирование бензола 3-метилбутеном-1 | 1239 |
| М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова. Синтез сернистых веществ на основе виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 17. Виниловые эфиры моноэтиленгликоля | 1245 |

| | |
|---|------|
| М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова. Синтез сернистых веществ на основе виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 18. S-винилмеркаптобензотиазол | 1250 |
| М. Г. Гоникберг и В. М. Жулин. Термическая полимеризация диметилбутенов при высоких давлениях | 1254 |
| Л. Х. Фрейдли и В. З. Шарф. Гидролитическое расщепление окиси мезитила и деальдолизация диацетонового спирта на трехзамещенном фосфате кальция | 1264 |

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| | |
|--|------|
| Г. В. Быков. Зависимость между электронными зарядами и длинами σ -связей | 1271 |
| Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Ю. В. Крюков, С. М. Локтев и Н. А. Орлова. О механизме каталитического действия плавящихся железных катализаторов синтеза из СО и H_2 | 1274 |
| Ю. В. Мнюх. Рентгеноструктурное исследование полиэфира эйкозандиола и декаметилендикарбоновой кислоты. | 1276 |

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

| | |
|---|------|
| Л. И. Захарки и О. Ю. Охлобыстин. Перегруппировка алюминийтриалкилов | 1278 |
| И. Е. Старик и И. А. Скульский. Адсорбция микроколичеств радиоэлементов на неионообменных адсорбентах. | 1278 |
| А. Ф. Плате и Н. А. Беликова. Изомеризация 2-винилбицикло-(2,2,1)гептена-5 в систему тетрагидроиндена | 1279 |
| Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, В. Т. Алексанини и Х. Е. Стерин | 1280 |

ХРОНИКА

| | |
|--|------|
| Николай Николаевич Качалов (к семидесятипятилетию со дня рождения) | 1281 |
|--|------|

№ 11

| | |
|---|------|
| Главные задачи химической науки | 1285 |
|---|------|

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|------|
| С. З. Макаров и Н. К. Григорьева. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 15. Изотерма растворимости 10° тройной системы $Ca(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$ и дополнительная характеристика твердых фаз | 1289 |
|--|------|

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|------|
| Викт. И. Спицын. Влияние радиоактивного излучения на физико-химические свойства твердых тел | 1296 |
| А. А. Баландин и Г. В. Исагулянц. Дегидрогенизация некоторых гидроароматических углеводородов над хромовым катализатором | 1303 |
| А. П. Попков, В. М. Геворкян и А. Т. Ваграмян. Перенапряжение при электроосаждении сурьмы | 1310 |

ОРГАНИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|------|
| А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, А. С. Лосева и М. Я. Хорлина. Синтез ртутноорганических соединений из гидразонов. Сообщение 1. Взаимодействие гидразонов альдегидов и кетонов алифатического ряда с уксусной ртутью | 1315 |
| А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, У. Ян-дей и Лу Цзин-чжу. К вопросу стереохимии реакции симметричных ртутноорганических соединений с галоидной ртутью | 1327 |
| Б. А. Арбузов и В. М. Зороастрова. Эфиры фосфорной и тиофосфорной кислот, содержащие гетероциклические радикалы. Сообщение 1. Соединения с пиримидиновым и имидометилурациловым радикалами | 1331 |
| К. В. Пиканоров. Синтез некоторых эфиров α -(диалкилфосфон)- β , β , β -трихлорэтилфосфорной кислоты и α -(диалкилфосфон)- β , β , β -трихлорэтиловых эфиров карбоновых кислот и их производных | 1340 |
| И. Л. Князев, Р. Н. Стерлин, Р. Д. Яценко и Л. Н. Пинкина. Реакции фторолефинов. Сообщение 8. Реакции перфторвинилмагний галогенидов | 1345 |
| О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, В. М. Савосина и | |

| | |
|--|------|
| И. Л. Кнунянц. α, β -Дизамещенные- α -аминамокарбоновые кислоты. Сообщение 2. Новый способ образования оксазол-4-карбоновых кислот | 1348 |
| И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон и В. И. Гунар. Производные ацетиленов. Сообщение 191. Получение кислот из третичных ацетиленовых спиртов | 1354 |
| Кришна Багадур и С. Ранганаяки. Превращения молекул в водной среде | 1361 |
| А. Д. Петров и В. М. Вдовин. Синтез и свойства α -цианизопропоксисиланов и 2-цианизопропоксиклорсиланов. Сообщение 2 | 1365 |
| Э. В. Кухарская, Д. Н. Андреев и В. А. Колесова. О взаимодействии триметилсилилметилмагнийхлорида со сложными эфирами | 1372 |
| Н. Г. Бекаури, Н. И. Шуйкин, Ю. П. Егоров и Т. С. Шакарашвили. Выделение высших н. алканов из фракции с т. кип. 190—350° со- коловогорской и мирзаанской нефтей | 1376 |
| Г. С. Колесников и Н. В. Климентова. Карбоцепные полимеры и со- полимеры. Сообщение 5. Сополимеризация акрилонитрила и метилметак- рилата в присутствии трибутилбора | 1383 |

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| | |
|--|------|
| П. И. Левин. Синтез нитрометана, меченного радиоактивным углеродом | 1388 |
| М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева и И. Н. Назаров. Оптическое исследование конформаций цис- и транс-2-метил-1-ацетилцикло- гексанолюв | 1389 |
| М. И. Батуев и А. Д. Матвеева. Спектр комбинационного рассеяния света гексахлорбутадиена | 1393 |
| Б. А. Арбузов и Э. Н. Ухватава. О реакции триалкилфосфитов с хлор- истым нитрозилем и хлористым нитрилом | 1395 |
| Д. Н. Андреев и Э. В. Кухарская. Получение кремнеорганических кетонев сухой перегонкой солей кремнеорганических кислот | 1372 |
| М. И. Кабачник и П. А. Российская. О реакции триалкилфосфитов с фосгеном | 1398 |

ХРОНИКА

| | |
|---|------|
| Общее Собрание Отделения химических наук Академии наук СССР от 22—23 мая 1958 г. | 1399 |
| В. А. Пономаренко. Симпозиум по органической и несиликатной химии кремния в Дрездене 12—14 мая 1958 г. | 1401 |

№ 12

| | |
|---|------|
| Алексей Александрович Баландин (к шестидесятилетию со дня рождения) | 1405 |
|---|------|

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|------|
| С. З. Макаров и Т. И. Арнольд. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 16. Изотермы растворимости тройной систе- мы $\text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ | 1407 |
|--|------|

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|------|
| О. В. Крылов, М. Я. Кушнерев и Е. А. Фокина. Изучение зависи- мости каталитической активности бинарных соединений металлов второй группы с неметаллами от положения элементов в периодической системе Менделеева. Сообщение 4. Каталитическое разложение изопропилового спирта на селениде и теллуриде цинка | 1413 |
| Д. Г. Кнорре, Ю. Н. Лясковская, В. И. Пикульская и Н. М. Эмануэль. Торможение процессов окисления жиров эфирами аскор- биновой кислоты | 1422 |
| К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин и Н. И. Прохорова. Кинетика и механизм поликонденсации эфиров α -аминокислот. Сообщение 7. Кинетика изменения состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицина в при- сутствии ангидрида N-карбоксиглицина. | 1428 |

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|------|
| А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, О. А. Птицына и П. А. Цур- кан. Синтез металлоорганических соединений пентавалентной сурьмы путем арилирования сурьмяноорганических соединений ArSbX_2 и Ar_2SbX дiazосоединениями | 1435 |
| Л. И. Захаркин и Л. П. Сорокина. Конденсация β, β -дихлоракролена с карбонильными соединениями и превращение продуктов конденсации в производные α -пирона | 1445 |

| | |
|--|------|
| Л. Г. Макарова, М. К. Матвеева и Е. А. Грибченко. Разложение борофторидов арилдиазониев в нитробензоле. | 1452 |
| О. В. Кильдишева, В. В. Шокина и И. Л. Кнунянц. α, β -Дизамещенные α -ациламинокарбоновые кислоты. Сообщение 3. α, β -Диациламино- β -галоидпропионовые кислоты | 1461 |
| А. Д. Петров, Н. П. Сметанкина и Г. И. Никишин. Прямой синтез 1,1-дихлор-1-силациклопентана | 1468 |
| А. Ф. Платэ и В. И. Стяко. Получение дициклопентилметана и 1,3-дициклопентилпропана на основе циклопентадиена | 1472 |
| Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова и З. П. Полякова. Контактнокаталитические превращения метаксилола в присутствии алюмосиликатов | 1476 |
| В. В. Коршак, С. В. Рогожини Т. А. Макарова. Об особенностях полимеризации стирола в присутствии бивалентных инициаторов | 1482 |

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| | |
|---|------|
| В. М. Беликов. О диазотировании <i>p</i> -оксибензойной кислоты и <i>p</i> -сульфофенола | 1486 |
| В. М. Беликов, С. Г. Майрановский, Э. Н. Сафонова и С. С. Новиков. Теплота гидратации 2-нитропиррола | 1488 |
| А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева и Е. И. Голубева. Винильные соединения тяжелых металлов | 1490 |
| Я. К. Сыркин и В. И. Белова. Магнитная восприимчивость и строение нитрозильных комплексов рутения | 1492 |
| Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес и Р. Г. Кононова. Случай замедленного водородного обмена в группе N—H | 1493 |
| И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, Н. Я. Леншина, В. С. Иванова и В. И. Иванов. Спектроскопическое исследование расхода гидроксильных групп целлюлозы при действии на нее двуокиси азота | 1495 |
| Г. И. Леви и А. А. Баландин. Об энергетических барьерах реакций размыкания и замыкания циклов углеводов | 1497 |

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

| | |
|---|------|
| В. П. Парини и А. А. Берлин | 1499 |
| Л. Д. Бергельсон. Радиальное присоединение бромистого водорода к 1-бромацетиленам | 1499 |
| Содержание за 1958 год | 1501 |
| Авторский указатель | 1516 |
| Предметный указатель | 1522 |

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абидова М. Ф., см. Фрейдлин Л. Х.
Авраменко Л. И. и Колесникова Р. В.,
№ 10, 1192
— Постников Л. М., № 3, 277
Агрономов А. Е., см. Фрейдлин Л. Х.
Акимов В. М., см. Рубинштейн А. М.
Алашев Ф. Д., см. Зворыкина В. К.
Алекин О. А., № 8, 1016
Александрова Г. В., см. Назаров И. Н.
Аксанян В. Т., см. Гаврилова А. Е.
— см. Казанский Б. А.
Алимов А. П., см. Шостаковский М. Ф.
Андреев Д. Н., см. Кухарская Э. В.
— Кухарская Э. В., № 6, 702; № 11,
1372
Андреева М. А., см. Коршак В. В.
Андреева Н. С., Иверонова В. И., Коза-
ренко Т. Д., Порошин К. Т., Шиб-
нев В. А. и Шупкевер Н. Е., № 3,
376
Андрянов К. А. и Волкова Л. М., № 8,
941
— Голубцов С. А. и Семенова Е. А.,
№ 1, 47
— Трофимова И. В., Турецкая Р. А.
и Крылов В. Д., № 2, 157
— Дулова В. Г., № 5, 644
— Иданов А. А., № 6, 779; № 9, 1076
— см. Миндлин Я. И.
— Никитенков В. Е., Кухарчук Л. А.
и Соколов Н. Н., № 8, 1004
Анисимов К. Н. и Райсбаум Б. В., № 10,
1208
Анисимова Г. Ф., см. Климова В. А.
Арбузов А. Е. и Разумова Н. А., № 9,
1061
Арбузов Б. А. и Зороастрова В. М., № 11,
1331
— Ризположенский Н. И. и Зверева М. А.,
№ 6, 706
— Ухватава Э. Н., № 11, 1395
— Хисматуллина А. Г., № 2, 166
Арбузов Ю. А., см. Шемякин М. М.
Арнольд Т. И. см. Макаров С. З.
Ахрем А. А., см. Батуев М. И.
— см. Назаров И. Н.
Багадур Кришна и Ранганаики С. № 11,
1361
Баденкова Л. П., см. Бергельсон Л. Д.
Балабуха В. С., см. Кабачник М. И.
Баландин А. А., № 12, 1405
— Богданова О. К., Исагулянц Г. В.,
Нейман М. Б. и Попов Е. И., № 1, 18
— Исагулянц Г. В. № 11, 1303
— Попов Е. И., Дербенцев Ю. И.
и Виноградов С. Л., № 2, 233
— Клубуновский Е. И., Козина М. П.
и Ульянова О. Д., № 1, 12
— см. Леви Г. И.
— см. Патрикеев В. В.
— см. Толстопопова А. А.
— см. Фрейдлин Л. Х.
— Фрейдлин Л. Х. и Никифорова Н. В.,
№ 2, 133
Баранецкая Н. К., см. Курсанов Д. Н.
Бардышев И. И., см. Батуев М. И.
Батуев М. И., Ахрем А. А., Матвеева А. Д.
и Назарова И. Н., № 11, 1389
— Бардышев И. И. и Матвеева А. Д.,
№ 2, 232
— Матвеева А. Д., № 11, 1393
— Мецерыков А. П. и Матвеева А. Д.,
№ 1, 75
— Пономаренко В. А., Матвеева А. Д.
и Снегова А. Д., № 8, 996
Башкиров А. Н., см. Каган Ю. Б.
— Каган Ю. Б. и Клигер Г. А., № 4, 504
— см. Крюков Ю. Б.
Бекасова Н. И., см. Коршак В. В.
Бекаури Н. Г., Шуйкин Н. И., Егоров Ю. П.
и Шакарашвили Т. С., № 11, 1376
Беликов В. М., № 12, 1486
— Майрановский С. Г., Сафонова Э. Н.
и Новиков С. С., № 12, 1488
Беликова Н. А., см. Платэ А. Ф.
Белова В. И., см. Сыркин Я. К.
Белоновская Г. П., Долгоплюс Б. А.,
Васютин Ж. Д. и Кулакова М. Н.,
№ 1, 24
Бельский И. Ф., см. Шуйкин Н. И.
Бергельсон Л. Д., № 12, 1499
— Баденкова Л. П., № 6, 793
— см. Назаров И. Н.
Березин И. В., см. Кучеров В. Ф.
Берлин А. А., см. Парини В. П.
Блохина А. Н., см. Михайлов Б. М.
Богачев В. Е., см. Кнунянц И. Л.
Богданов В. С., см. Михайлов Б. М.
Богданова А. В., см. Шостаковский М. Ф.
— Шостаковский М. Ф. и Красильни-
кова Г. К., № 8, 990
Богданова О. К., см. Баландин А. А.
Богомольный В. Я., см. Тянькова Е. И.
Борисов А. Е., см. Несмеянов А. Н.
Борунова Н. В., см. Фрейдлин Л. Х.
Бочвар Д. А., Станкевич И. В. и Чистя-
ков А. Л., № 6, 793
Брайнина Э. М., Фрейдлина Р. Х. и
Несмеянов А. Н., № 8, 937
Бубнов Н. Н., см. Шалов А. Е.
Бутюгин В. К., см. Крюков Ю. Б.
Быков Г. В., № 6, 771, 773; № 7, 822,
827; № 10, 1271
Быкова Е. В., см. Курсанов Д. Н.
Вавер В. А., см. Михайлов Б. М.
Ваграман А. Т., см. Лопков А. П.
Васильева Е. И., см. Несмеянов А. Н.
— см. Фрейдлина Р. Х.
Васильева Т. Т., см. Несмеянов А. Н.
Васютин Ж. Д., см. Белоновская Г. П.,

- Здовип В. М., см. Петров А. Д.
Ззенкова Г. Я., см. Пономаренко В. А.
Зеличко Ф. К., см. Несмеянов А. Н.
Зиноградов В. Л., см. Миначев Х. М.
Зиноградов С. Л., см. Баландин А. А.
Зиноградова С. В., см. Коршак В. В.
Золкова Л. М., см. Андрианов К. А.
Золодина З. В., см. Голова О. П.
Зоронков М. Г., Давыдова В. П. и Долгов Б. Н., № 6, 698
— Скорик Ю. П., № 1, 119, № 4, 503
Завриленко В. В., см. Захаркин Л. И.
Заврилова А. Е., Гоникберг М. Г., Алексанян В. Т. и Стерин Х. Е., № 8, 981
Зайворонская Г. К., см. Шуйкин Н. И.
Залахов Ф. Я. № 5, 529
— см. Торопов Н. А.
Зальперн Г. Д., см. Петров Ал. А.
Замбарян Н. П., см. Кнуянц И. Л.
Зеворкин В. М., см. Попков А. П.
Зелуховцев В. Г., см. Мещеряков А. П.
Зелова О. П., Мерлис Н. М. и Володина З. В., № 9, 1127
Зольдфарб Я. Л. и Зворыкина В. К., № 6, 748; № 7, 901
— см. Зворыкина В. К.
— Киселева В. В., № 7, 903
— см. Кондакова М. С.
— Фабричный Б. П. и Шалавина И. Ф., № 1, 98
Золубев В. В., см. Коршак В. В.
Золубева Е. И., см. Несмеянов А. Н.
Золубцов С. А., см. Андрианов К. А.
Зоникберг М. Г., см. Гаврилова А. Е.
— Жулин В. М. № 10, 1254
Зорбанов А. И., см. Кесслер Ю. М.
Зорунская И. В., см. Шатенштейн А. И.
Зорива И. А., см. Коршак В. В.
Зориченко Е. А., см. Макарова Л. Г.
Зоригорьева Н. К., см. Макаров С. З.
Зорвар В. И., см. Назаров И. Н.
Зорвич И. А., см. Назаров И. Н.
Завыдова В. П., см. Воронков М. Г.
Занилова К. Ф., см. Назаров И. Н.
Занков В. Г. и Семенов А. Д., № 3, 357
Зейчман Э. Н., № 3, 257
Зербенцев Ю. И., см. Баландин А. А.
Зингулеску Илю Г., см. Ненилеску К. Д.
Зобрынина Т. П., см. Тимофеева Е. А.
— см. Шуйкин Н. И.
Золгов В. Н., см. Воронков М. Г.
— Худобин Ю. И. и Харитонов Н. П., № 1, 113
Золгопосок В. А., см. Белоновская Г. П.
— Ерусалимский Б. Л. и Тинякова Е. И., № 4, 469
Зубин М. М. и Жуковская Е. Г., № 5, 535
— см. Кадлец О.
— см. Николаев К. М.
Зубинина И. Ф., см. Климова В. А.
Зубинский Ю. Г., см. Шатенштейн А. И.
Зуброва Е. В., см. Шостаковский М. Ф.
Зуброво С. К. № 10, 1157
Зулова В. Г., см. Андрианов К. А.
Зяткин Б. Л., см. Кнуянц И. Л.
Зяткина М. Е., см. Ширмазан М. Г.
Згорю Ю. П., см. Бекаури Н. Г.
— Лейтес Л. А. и Мионов В. Ф. № 4, 510
— см. Миначев Х. М.
— см. Пономаренко В. А.
— см. Шуйкин Н. И.
Ермолаева Т. И., см. Колесников Г. С.
Ермоленко И. Н., Жбанков Р. Г., Иванов В. И., Леншина Н. Я. и Иванова В. С., № 2, 249
— — Леншина Н. Я., Иванова В. С. и Иванов В. И., № 12, 1495
Ерусалимский Б. Л., см. Долгопосок Б. А.
Жбанков Р. Г., см. Ермоленко И. Н.
Жданов А. А., см. Андрианов К. А.
Жебровский В. В., см. Розенфельд И. Л.
Жубанов Б. А., см. Коршак В. В.
— см. Фрунзе Т. М.
Жуковская Е. Г., см. Дубинин М. М.
Жулин В. М., см. Гоникберг М. Г.
Журавлева Т. Г., см. Тинякова Е. И.
Завьялов С. И., см. Назаров И. Н.
Задорожный Н. А., см. Пономаренко В. А.
Замятина В. А., см. Коршак В. В.
Захаркин Л. И. № 7, 846
— Гавриленко В. В. и Охлобыстин О. Ю., № 1, 100
— Корнева В. В., № 7, 852
— см. Несмеянов А. Н.
— Охлобыстин О. Ю., № 10, 1278
— см. Охлобыстин О. Ю.
— Сорокина Л. П., № 12, 1445
Зверева М. А., см. Арбузов Б. А.
Зворыкина В. К., Алашев Ф. Д. и Зольдфарб Я. Л., № 6, 788
— см. Зольдфарб Я. Л.
— и Нейланд О. Я., № 9, 1099
Зеленская М. Г., см. Сидельковская Ф. П.
Зороастрова В. М., см. Арбузов Б. А.
Зотова С. В., см. Лукина М. Ю.
Иванов В. И., см. Ермоленко И. Н.
— Кузнецова З. И., № 5, 646
— Леншина Н. Я. и Иванова В. С., № 6, 775
Иванова В. С., см. Ермоленко И. Н.
— см. Иванов В. И.
Иверонова В. И., см. Андреева Н. С.
Иоффе С. Т., см. Кабачник М. И.
Исагулянц Г. В., см. Баландин А. А.
Кабачник М. И., № 9, 1023
— Иоффе С. Т., № 5, 628
— Медведь Т. Я., Козлова Г. К., Балабуха В. С., Сенявин М. М. и Тихонова Л. И., № 9, 1070
— см. Медведь Т. Я.
— Российская П. А., № 11, 1398
Каверзнева Е. Д. и Шмакова Ф. В., № 6, 785
Кавтарадзе Н. Н., № 9, 1045
Каган Ю. Б., см. Балкиров А. Н.
— Башкиров А. Н., Крюков Ю. Б., Локтев С. М. и Орлова Н. А., № 10, 1274
Кадлец О. и Дубинин М. М., № 9, 1031
Казакова В. М. и Сыркин Я. К., № 6, 673
Казанский Б. А., см. Лукина М. Ю.
— Лукина М. Ю. и Сафонова И. Л., № 1, 102
— — — Алексанян В. Т. и Стерин Х. Е., № 10, 1280
— см. Шатенштейн А. И.
Камерницкий А. В., см. Назаров И. Н.
Капустинский А. Ф., № 6, 657
— Шидловский А. А. и Шидловская Ю. С., № 4, 385

- Караваева В. М., см. Шостаковский М. Ф.
 Карпейская Е. И., см. Толстопопова А. А.
 Карпова Г. В., см. Коршак В. В.
 Карташева Л. И., см. Топчиев А. В.
 Кашалов Н. Н., № 10, 1281
 Кашаев С.—Х. Г., см. Урманчеев Ф. А.
 Каютенко Л. А., см. Шихиев И. А.
 Кесслер Ю. М. и Горбанев А. И., № 8, 1010
 Кильдишева О. В., Линькова М. Г.,
 Савосина В. М. и Кнунянц И. Л., № 11,
 13/8
 — Шокина В. В. и Кнунянц И. Л., № 12,
 1461
 Киселев А. В. и Пошкус Д. П. № 4, 520
 — Хоппина В. В. и Эльтеков Ю. А., № 6, 664
 — Храпова Е. В., № 4, 389
 Киселев В. Г., см. Михайлов Б. М.
 Киселева В. В., см. Гольдфарб Я. Л.
 Кислинский А. Н., см. Петров Ал. А.
 Кислякова Н. В., см. Якушкина С. Е.
 Клабуковский Е. И., см. Баландин А. А.
 Клейменова В. М., см. Шуйкин Н. И.
 Клигер Г. А., см. Башкиров А. Н.
 Климентова Н. В., см. Колесников Г. С.
 Климова В. А. и Анисимова Г. Ф., № 6, 791
 — Дубинина И. Ф., № 2, 129
 Кнорре Д. Г., Лясковская Ю. Н., Пиуль-
 ская В. И. и Эмануэль Н. М., № 12,
 1422
 Кнунянц И. Л. и Гамбарян Н. П., 10, 1219
 — Дяткин Б. Л., № 5, 648
 — см. Кильдишева О. В.
 — Мысов Е. И. и Красуская М. П.,
 № 7, 906
 — Стерлин Р. Н. и Богачев В. Е., № 4, 425
 — Пинкина Л. Н. и Дяткин Б. Л., № 3,
 296
 — Яценко Р. Д. и Пинкина Л. Н., № 11,
 1345
 Козаренко Т. Д., см. Андреева Н. С.
 — см. Порошин К. Т.
 Козина М. П., см. Баландин А. А.
 Козлова Г. К., см. Кабачник М. И.
 Колесников Г. С. и Ермолаева Т. И.,
 № 8, 1015
 — Климентова Н. В., № 11, 1383
 — см. Коршак В. В.
 — Коршак В. В. и Смирнова Т. В., № 1,
 85; № 6, 767; № 9, 1123
 — Супрун А. П., № 4, 492; № 5, 600;
 605; № 6, 763
 — Погосян Г. М. № 2, 227
 — Соболева Т. А., № 2, 242; № 6, 760
 — Федорова Л. С., № 7, 906
 — Цетлин Б. Л. и Климентова Н. В.,
 № 7, 886
 — см. Фрунзе Т. М.
 Колесникова Р. В., см. Авраменко Л. И.
 Колесова В. А., см. Кухарская Э. В.
 Колосов М. Н., см. Шигорин Д. Н.
 — см. Шемакин М. М.
 Кондакова М. С. и Гольдфарб Я. Л.,
 № 5, 590
 Кондратьева Л. В., см. Шостаковский М. Ф.
 Кононов Н. Ф., см. Миначев Х. М.
 Кононова Р. Г., см. Курсанов Д. Н.
 Корнева В. В., см. Захаркин Л. И.
 Коршак В. В., Бекасова Н. И. и Замя-
 тина В. А., № 4, 486; № 5, 614
 — Виноградова С. В., № 5, 637
 — Голубев В. В. и Карпова Г. В., № 1, 88
 — Грибова И. А. и Андреева М. А.,
 № 7, 880
 — Шитиков В. К., № 2, 210
 — Замятина В. А. и Бекасова Н. И., № 4,
 482
 — см. Колесников Г. С.
 — Колесников Г. С. и Жубанов Б. А.,
 № 5, 618
 — Федорова Л. С., № 3, 353
 — Мозгова К. К., № 5, 651
 — Рогожин С. В. и Макарова Т. А., № 12,
 1482
 — Слонимский Г. Л. и Кронгауз Е. С.,
 № 2, 221
 — Фрунзе Т. М. и Петрова В. Ф., № 2, 217
 — см. Харитонов В. М.
 Кост В. Н., см. Несмеянов А. Н.
 Кочеткова Н. С., см. Несмеянов А. Н.
 Кочешков К., см. Родионов А.
 Красильникова Г. К., см. Богданова А. В.
 Красная Ж. А., см. Назаров И. Н.
 Красуская М. П., см. Кнунянц И. Л.
 Кренцель Б. А., см. Топчиев А. В.
 — Топчиев А. В. и Сидорова Л. Г., № 4, 500
 Креталова Л. Д., см. Рубинштейн А. М.
 Кронгауз Е. С., см. Коршак В. В.
 Крылов В. Д., см. Андрианов К. А.
 Крылов О. В., Кушнерев М. Я. и Фоки-
 на Е. А., № 12, 1413
 — Фокина Е. А., № 3, 266
 Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н., Бутю-
 гин В. К., Либеров Л. Г. и Степано-
 ва Н. Д., № 5, 642
 — см. Каган Ю. Б.
 Кузнецов Н. В., см. Назаров И. Н.
 Кузнецова З. И., см. Иванов В. И.
 Кулакова М. Н., см. Белоновская Г. П.
 Курашев В. В., см. Фрунзе Т. М.
 Курашев М. В., см. Топчиев А. В.
 Курдюмова И. Н., см. Миначев Х. М.
 Курсанов Д. Н. и Баранецкая Н. К.,
 № 3, 362
 — Быкова Е. В. и Сеткина В. Н., № 7, 809
 — Парнес З. Н. и Кононова Р. Г., № 12,
 1493
 Кучеров В. Ф., Березин И. В. и Наза-
 ров И. Н., № 2, 186
 — см. Назаров И. Н.
 — Сегаль Г. М. и Назаров И. Н., № 3, 367
 Кухарская Э. В., см. Андреев Д. Н.
 — Андреев Д. Н. и Колесова В. А.,
 № 11, 1372
 Кухарчук Л. А., см. Андрианов К. А.
 Кушнерев М. Я., см. Крылов О. В.
 Ле Б., см. Урманчеев Ф. А.
 Левин Г. И. и Баландин А. А., № 12, 1497
 Левин П. И., № 11, 1388
 Лейтес Л. А., см. Егоров Ю. П.
 Ленишина Н. Я., см. Ермоленко И. Н.
 — см. Иванов В. И.
 Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М., Ней-
 марк И. Е. и Пионтковская М. А.,
 № 9, 1037
 Либеров Л. Г., см. Крюков Ю. Б.
 Линькова М. Г., см. Кильдишева О. В.
 Локтев С. М., см. Каган Ю. Б.
 Лосева А. С., см. Несмеянов А. Н.
 Лукевич Э., см. Шихиев И. А.
 Лукина М. Ю., Зотова С. В. и Казан-
 ский В. А., № 3, 300

- см. Казанский Б. А.
 Лукьянович В. М., см. Леонтьев Е. А.
 Лясковская Ю. Н., см. Кнорре Д. Г.
- Мавров М. В., см. Назаров И. Н.
 Майрановский С. Г., см. Беликов В. М.
 Макаров С. З. и Арнольд Т. И., № 12, 1407
 — Григорьева Н. К., № 11, 1289
 — Чамова В. Н., № 9, 1025
 Макарова Л. Г. и Грибченко Е. А., № 6, 613
 — Матвеева М. К., № 5, 565
 — — Грибченко Е. А., № 12, 1452
 Макарова Т. А., см. Коршак В. В.
 Марголис Л. Я., № 10, 1175
 Маркевич А. М., Мошкина Р. И. и Филиппова Л. Ф., № 4, 502
 Матвеева А. Д., см. Батуев М. И.
 Матвеева М. К., см. Макарова Л. Г.
 Медведев С. С., см. Разумовский С. Д.
 Медведь Т. Я. и Кабачник М. И., № 10, 1212
 — см. Кабачник М. И.
 Мерлис Н. М., см. Голова О. П.
 Мещеряков А. П., см. Батуев М. И.
 — Глуховцев В. Г., № 6, 780
 — Петрова Л. В., № 1, 106
 Миначев Х. М., Шуйкин Н. И. и Виноградов В. Л., № 7, 866
 — — Ряшенцева М. А. и Кононов Н. Ф., № 6, 719
 — — — Курдюмова И. Н., № 4, 428
 — — — Феоданова Л. М., № 3, 305
 — — — Егоров Ю. П., № 2, 174
 Миндлин Я. И. и Андрианов К. А., № 7, 899
- Миронов В. Ф., см. Егоров Ю. П.
 — Никишин Г. И., № 9, 1080
 — Петров А. Д., № 6, 787
 — см. Петров А. Д.
 Мистрюков Э. А., см. Назаров И. Н.
 Михайлов Б. М., Блохина А. Н. и Федотов Н. С., № 7, 891
 — Вавер В. А., № 4, 419
 — Киселев В. Г. и Богданов В. С., № 5, 545
 — Федотов Н. С., № 7, 857
 — Шеголева Т. А., № 6, 777; № 7, 860
 Мных Ю. В., № 9, 1128; № 10, 1276
 Мозгова К. К., см. Коршак В. В.
 Молчанов В. С. и Прихидько Н. Е., № 1, 3; № 7, 802; № 8, 917
 Мошкина Р. И., см. Маркевич А. М.
 Мысов Е. И., см. Кнуянц И. Л.
- Назаров И. Н., Александрова Г. В. и Ахрем А. А., № 5, 634
 — Ахрем А. А. и Камерницкий А. В., № 5, 631
 — см. Батуев М. И.
 — Бергельсон Л. Д. и Гунар В. И., № 11, 1354
 — Гурвич И. А., № 3, 371
 — Завьялов С. И., № 2, 200; № 10, 1233
 — Красная Ж. А., № 2, 238; № 7, 870
 — Кузнецов Н. В., № 4, 516
 — см. Кучеров В. Ф.
 — Кучеров В. Ф. и Бухаров В. Г., № 2, 192; № 3, 328
 — Мавров М. В., № 3, 365
 — Мистрюков Э. А., № 3, 335; № 4, 460, 465; № 5, 584
- Шарифканов А. Ш., № 4, 446
 — — Данилова К. Ф., № 4, 452; № 6, 739
 — Швехгеймер Г. А., № 4, 514
 — см. Шидловская А. Н.
 Наметкин Н. С., см. Топчиев А. В.
 Нарышкина Т. И., см. Шуйкин Н. И.
 Нейланд О. Я., см. Зворыкина В. К.
 Нейман М. Б., см. Баландин А. А.
 Неймарк И. Е., см. Леонтьев Е. А.
 Ненидеску К. Д. и Динулеску Илие Г., № 10, 1228
- Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Савельева И. С. и Голубева Е. И., № 12, 1490
 — см. Брайнина Э. М.
 — Васильева Е. И. и Фрейдлина Р. Х., № 7, 834
 — Захаркин Л. И. и Фрейдлина Р. Х., № 7, 841
 — Кост В. Н., Васильева Т. Т. Фрейдлина Р. Х., № 2, 152
 — Кочеткова Н. С., № 2, 242
 — Фрейдлина Р. Х. и Величко Ф. К., № 1, 40
 — — Кост В. Н., № 10, 1199; 1205
 — Реутов О. А., Лосева А. С. и Хорлина М. Я., № 11, 1315
 — — Птицына О. А. и Цуркан П. А., № 12, 1435
 — — Ян-пей У и Цзин-чжу Лу, № 11, 1327
 Нешипоренко Г. Н., № 3, 359
 Никитенков В. Е., см. Андрианов К. А.
 Никифорова Н. В., см. Баландин А. А.
 Никишин Г. И., см. Миронов В. Ф.
 — см., Петров А. Д.
 Николаев А. Ф., Ушаков С. Н. и Розенберг М. Э., № 8, 968
 Николаев К. М. и Дубинин М. М., № 10, 1165
 Никоноров К. В., № 11, 1340
 — Сперанская З. Г., № 8, 964
 Нивиков С. С., см. Беликов В. М.
- Ордян М. Б., см. Эйдус Я. Т.
 Орлова Н. А., см. Каган Ю. Б.
 Оноприенко В. В., см. Шемякин М. М.
 Охлобыстин О. Ю., см. Захаркин Л. И.
 — Захаркин Л. И., № 8, 1006
- Парини В. П. и Берлин А. А., № 12, 1499
 Парнес З. Н., см. Курсанов Д. Н.
 Патрикеев В. В., Баландин А. А. и Хилдекель М. Л., № 4, 411
 Паушкин Я. М., см. Топчиев А. В.
 Петров А. Д. и Вдовин В. М., № 11, 1365
 — см. Миронов В. Ф.
 — см. Пономаренко В. А.
 — — Садых-Заде С. И. и Чернышев Е. А., № 8, 954
 — Садых-Заде С. И., № 4, 513
 — Сметанкина Н. П. и Никишин Г. И., № 12, 1468
 — Шуйкин Н. И., № 4, 524; № 5, 652
 — см. Шуковская Л. Л.
- Петров Ал. А., Сергиенко С. Р., Цедилина А. Л., Кислиньский А. Н. и Гальперн Г. Д., № 6, 730
 — — — Тегерина М. П., № 5, 575
 — — — Кислиньский А. Н. и Гальперн Г. Д., № 4, 437
 Петрова В. Ф., см. Коршак В. В.
 Петрова Л. В., см. Мещеряков А. П.
 Петрова Р. Г. и Фрейдлина Р. Х., № 3, 290

- Петряева Г. С., см. Тимофеева Е. А.
 — см. Шуйкин Н. И.
 Пинкина Л. Н., см. Кнунянц И. Л.
 Пионтовская М. А., см. Леонтьев Е. А.
 Пиульская В. И., см. Кнорре Д. Г.
 Платэ А. Ф. и Беликова Н. А., № 10, 1279
 — Станко В. И., № 12, 1472
 Плотников Ю. Н., см. Тимофеева Е. А.
 — см. Шуйкин Н. И.
 Плотникова Г. И., см. Шостаковский М. Ф.
 Погосян Г. М., см. Колесников Г. С.
 Поздняк Н. А., см. Шуйкин Н. И.
 Полякова З. П., см. Шуйкин Н. И.
 Пономаренко В. А., № 11, 1401
 — см. Батуев М. И.
 — Егоров Ю. П. и Взенкова Г. Я., № 1, 54
 — см. Петров А. Д.
 — Черкаев В. Г., Петров А. Д. и Задор-
 ный Н. А., № 2, 247
 Попков А. П., Геворкян В. М. и Вагра-
 мян А. Т., № 11, 1310
 Попов М. И. и Шуйкин Н. И., № 6, 713
 Порошин К. Т., № 2, 236; № 8, 1015
 — см. Андреева Н. С.
 — Козаренко Т. Д. и Шибнев В. А.,
 № 9, 1129
 — Хургин Ю. И. и Прохорова Н. И., № 12,
 1428
 Постников Л. М., см. Авраменко Л. И.
 Посткус Д. П., см. Киселев А. В.
 Прибыткова Н. А., см. Рубинштейн А. М.
 Прилежаева Е. Н. и Шостаковский М. Ф.,
 № 9, 1104
 — см. Шостаковский М. Ф.
 Прохорова А. А., см. Толпчиев А. В.
 Прохорова Н. И., см. Порошин К. Т.
 Птицына О. А., см. Несмеянов А. Н.
 Радужкевич Л. В., № 3, 285; № 4, 403
 Разумова Н. А., см. Арбузов А. Е.
 Разумовский С. Д. и Медведев С. С.,
 № 8, 973; № 9, 1088
 Райсбаум Б. В., см. Анисимов К. Н.
 Ранганаян С., см. Кришна Багадур
 Реутов О. А., № 6, 684
 — см. Несмеянов А. Н.
 Ризположенский Н. И., см. Арбузов Б. А.
 Робинзон Е. А., см. Урманчев Ф. А.
 Рогожин С. В., см. Коршак В. В.
 Родионов А., Шпигорин Д., Талалаева Т.
 и Кочешков К., № 1, 120
 Розенберг М. Э., см. Николаев А. Ф.
 Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И.
 и Жебровский В. В., № 6, 679
 Розовская Н. Г., см. Старик И. Е.
 Российская П. А., см. Кабачник М. И.
 Ростовский Е. Н., Ушаков С. Н. и Бари-
 нова А. Н., № 1, 59
 Рубинштейн А. М., Акимов В. М. и Кре-
 талова Л. Д., № 8, 929
 — см. Самойлов С. М.
 — Слинкин А. А., № 9, 1054
 — — Прибыткова Н. А., № 7, 814
 Рубинштейн Ф. И., см. Розенфельд И. Л.
 Ряшенцева М. А., см. Миначев Х. М.
 Савельева И. С., см. Несмеянов А. Н.
 Савосина В. М., см. Кильдишева О. В.
 Садых-Заде С. И., см. Петров А. Д.
 Самойлов С. М. и Рубинштейн А. М.,
 № 5, 550, 557
 Сафонова И. Л., см. Казанский Б. А.
 Сафонова Э. Н., см. Беликов В. М.
 Сегаль Г. М., см. Кучеров В. Ф.
 Семенов А. Д., см. Дацко В. Г.
 Семенова Е. А., см. Андрианов К. А.
 Сенайон М. М., см. Кабачник М. И.
 Сергиенко С. Р., см. Петров Ал. А.
 Сеткина В. Н., см. Курсанов Д. Н.
 Сидельковская Ф. П., Зеленская М. Г.
 и Шостаковский М. Ф., № 9, 1111
 — см. Шостаковский М. Ф.
 Сидорова Л. Г., см. Кренцель Б. А.
 — см. Толпчиев А. В.
 Скорик Ю. И., см. Воронков М. Г.
 Скүльский И. А., см. Старик И. Е.
 Слинкин А. А., см. Рубинштейн А. М.
 Слоимский Г. Л., см. Коршак В. В.
 Сметанкина Н. П., см. Петров А. Д.
 Смирнов В. С., см. Тимофеева Е. А.
 Смирнова Т. В., см. Колесников Г. С.
 Снегова А. Д., см. Батуев М. И.
 Соболева Т. А., см. Колесников Г. С.
 Соколов Д. В., см. Шидловская А. П.
 Соколов Н. Н., см. Андрианов К. А.
 Сорокина Л. П., см. Захаркин Л. И.
 Сперанская З. Г., см. Никоноров К. Н.
 Спицын В. И., № 11, 1296
 Станкевич И. В., см. Бочвар Д. А.
 Станко В. И., см. Платэ А. Ф.
 Старик И. Е. и Розовская Н. Г., № 2, 252
 — Скүльский И. А., № 10, 1278
 Степанова Н. Д., см. Крюков Ю. Б.
 Стерин Х. Е., см. Гаврилова А. Е.
 — см. Казанский Б. А.
 Стерлин Р. Н., см. Кнунянц И. Л.
 Султанов А. С., см. Фрейдлин Л. Х.
 Сулрун А. П., см. Колесников Г. С.
 Сыркин Я. К. и Белова В. И., № 12, 1492
 — см. Казакова В. М.
 — см. Шидловская А. Н.
 Талалаева Т., см. Родионов А.
 Тетерина М. П., см. Петров Ал. А.
 Тимофеева Е. А. и Шуйкин Н. И., № 5, 570
 — — Смирнов В. С., Добрынина Т. П.,
 Плотников Ю. Н. и Петряева Г. С.,
 № 7, 893
 Тинякова Е. И., Богомошный В. Я.
 и Журавлева Т. Г., № 9, 1094
 — см. Долгоносок Б. А.
 Тихонова Л. И., см. Кабачник М. И.
 Толчинский И. М., см. Толпчиев А. В.
 Толстопопова А. А., Баландин А. А. и
 Каршейская Е. И., № 10, 1184
 Толпчиев А. В., см. Кренцель Б. А.
 — Кренцель Ю. Б. и Сидорова Л. Г.,
 № 9, 1133
 — Наметкин Н. С. и Карташева Л. И.,
 № 8, 949
 — Прохорова А. А., Паушкин Я. М. и
 Курашев М. В., № 3, 370
 — Толчинский И. М. и Кренцель Ю. Б.,
 № 3, 375
 Торопов Н. А., № 6, 796
 — Галахов Ф. Я., № 1, 8
 Трофимова И. В., см. Андрианов К. А.
 Тулупова Е. Д., см. Шуйкин Н. И.
 Турецкая Р. А., см. Андрианов К. А.
 Уварова П. И., см. Шостаковский М. Ф.
 Ульянова О. Д., см. Баландин А. А.
 Урманчев Ф. А., Робинзон Е. А., С.-
 Х. Г. Кашаев и Б. Ле, № 3, 324

- Ухватава Э. Н., см. Арбузов Б. А.
Ушаков С. Н., см. Николаев А. Ф.
— см. Ростовский Е. Н.
Фабричный Б. П., см. Гольдфарб Я. Л.
Федорова Л. С., см. Колесников Г. С.
— см. Коршак В. В.
Федотов Н. С., см. Михайлов Б. М.
Феофанова Л. М., см. Миначев Х. М.
Филиппова Л. Ф., см. Маркевич А. М.
Фирсов В. Г., см. Эршлер Б. В.
Фокина Е. А., см. Крылов О. В.
Фрейдлин Л. Х., Абидова М. Ф. и Султанов А. С., № 4, 498
— см. Баландин А. А.
— Баландин А. А., Борунова Н. В. и Агрономов А. Е., № 8, 923
— Фридман Г. А., № 2, 145
— Султанов А. С. и Абидова М. Ф., № 3, 378; № 5, 640
— Шарф В. З., № 10, 1264
Фрейдлин Р. Х., см. Брайнина Э. М.
— Васильева Е. И., № 1, 35
— см. Несмеянов А. Н.
— см. Петрова Р. Г.
Фридман Г. А., см. Фрейдлин Л. Х.
Фрунзе Т. М. и Коршак В. В., № 3, 344
— см. Коршак В. В.
— Коршак В. В., Курашев В. В., Колесников Г. С. и Жубанов Б. А., № 6, 783
— см. Харитонов В. М.

Харитонов В. М., Фрунзе Т. М. и Коршак В. В., № 1, 115
Харитонов Н. П., см. Долгов Б. Н.
Хидекель М. Л., см. Патрикеев В. В.
Хисматуллина А. Г., см. Арбузов Б. А.
Хоменко А. Х., см. Шостаковский М. Ф.
Хомутов А. М., см. Шостаковский М. Ф.
Хопина В. В., см. Киселев А. В.
Хорлина М. Я., см. Несмеянов А. Н.
Храпов Е. В., см. Киселев А. В.
Худобин Ю. И., см. Долгов Б. Н.
Хургин Ю. И., см. Порошин К. Т.

Цедиллина А. Л., см. Петров Ал. А.
Цетлин Б. Л., см. Колесников Г. С.
Цзин-чжу Лу, см. Несмеянов А. Н.
Цуркан П. А., см. Несмеянов А. Н.

Чамова В. Н., см. Макаров С. З.
Чекулаева И. А., см. Шостаковский М. Ф.
Черкаев В. Г., см. Повомаренко В. А.
Черкашин М. И., см. Шуйкин Н. И.
Чернышев Е. А., № 1, 96
— см. Петров А. Д.
Чистяков А. Л., см. Бочвар Д. А.

Шакарашвили Т. С., см. Бекаури Н. Г.
Шалавина И. Ф., см. Гольдфарб Я. Л.
Шapiro Э. С., см. Шостаковский М. Ф.
Шарифканов А. Ш., см. Назаров И. Н.
Шарф В. З., см. Фрейдлин Л. Х.
Шатенштейн А. И., Дубинский Ю. Г., Яковлева Е. А., Гостунская И. В. и Казанский Б. А., № 1, 104
Шатенштейн Г. А., см. Шемякин М. М.
Швахгеймер Г. А., см. Назаров И. Н.
Шемякин М. М., № 9, 1021
— Колосов М. Н., Арбузов Ю. А., Оноприенко В. В. и Шатенштейн Г. А., № 6, 794

— см. Шигорин Д. Н.
Шемякин Ф. М., № 7, 912
Шибнев В. А., см. Андреева Н. С.
— см. Порошин К. Т.
Шигорин Д., см. Родионов А.
Шигорин Д. Н., Шемякин М. М. и Колосов М. Н., № 9, 1133
Шидловская А. Н., Сыркин Я. К., Назаров И. Н. и Соколов Д. В., № 2, 241
Шидловская Ю. С., см. Капустинский А. Ф.
Шидловский А. А., см. Капустинский А. Ф.
Шиллов А. Е. и Бубнов Н. Н., № 3, 381
Ширмазан М. Г. и Дяткина М. Е., № 7, 898
Шитиков В. К., см. Коршак В. В.
Шихиев И. А., Каютенко Л. А. и Лукевиц Э., № 3, 363
Шмакова Ф. В., см. Каверзнева Е. Д.
Шмонина Л. И., см. Шостаковский М. Ф.
Шокина В. В., см. Кильдишева О. В.
Шостаковский М. Ф., Богданова А. В., Плотникова Г. И. и Дуброва Е. В., № 6, 756
— Дуброва Е. В., № 3, 339
— см. Прилежаева Е. Н.
— Прилежаева Е. Н. и Караваева В. М., № 10, 1250
— — Уварова П. И., 10, 1245
— Сидельковская Ф. П., № 1, 111
— см. Сидельковская Ф. П.
— Хоменко А. Х., № 4, 519
— Хомутов А. М. и Алимов А. П., № 1, 108
— Чекулаева И. А., № 2, 204
— — Кондратьева Л. В., № 6, 794
— Шапиро Э. С. и Сидельковская Ф. П., № 1, 68
— Шмонина Л. И., № 1, 64
Шуйкин Н. И., см. Бекаури Н. Г.
— Бельский И. Ф., № 2, 240; № 3, 309; № 4, 506
— см. Миначев Х. М.
— Нарышкина Т. И., № 3, 316; № 4, 508
— см. Петров А. Д.
— Поздняк Н. А. и Егоров Ю. П., № 10, 1239
— см. Попов М. И.
— см. Тимофеева Е. А.
— Тимофеева Е. А. и Добрынина Т. П., № 6, 726
— — Плотников Ю. Н., Петряева Г. С. и Клейменова В. М., № 7, 896
— Тулупова Е. Д. и Полякова З. П., № 2, 181; № 12, 1476
— Черкашин М. И., № 3, 373
— — Гайворонская Г. К., № 5, 62
— — Яковлева И. П., № 8, 1008
Шуцкевер Н. Е., см. Андреева Н. С.

Щеголева Т. А., см. Михайлов Б. М.
Щуковская Л. Л. и Петров А. Д., № 8, 1011

Эйдус Я. Т. и Ордян М. Б., № 2, 243
Эльтеков Ю. А., см. Киселев А. В.
Эмагуэль Н. М., см. Кнорре Д. Г.
Эршлер Б. В. и Фирсов В. Г., № 5, 633

Яковлев И. П., см. Шуйкин Н. И.
Яковлева Е. А., см. Шатенштейн А. И.
Якушкина С. Е. и Кислякова Н. В., № 9, 1119
Ян-пей У, см. Несмеянов А. Н.
Яценко Р. Д., см. Клуныц И. Л.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбционные свойства активных углей, исследование по парам бензола и азота, № 5, 535
- смешанного катализатора WS_2 — NiS — Al_2O_3 , № 5, 557
 - смешанных катализаторов WS_2 — глина, № 5, 550
- Адсорбция водорода на никеле, платине, железе и хrome, природа максимума на изобарах, № 9, 1045
- газов и паров на активных углях, изотермы, № 10, 1165
 - и катализ, № 4, 441
 - микроколичеств радиоэлементов на неомонообменных адсорбентах, № 10, 1278
 - паров азота на графитированных сажах, № 4, 389
 - паров азота на угле, № 4, 389
 - смеси толуола и гептана на силикагелях и сажах, № 6, 664
 - углеводородов на окислительных катализаторах, № 10, 1175
- Азот, адсорбция паров на графитированных сажах и угле, № 4, 389
- новый метод определения азота по Дюма, № 2, 129
- Акрилонитрил, полимеризация в присутствии трибутилбора, № 7, 906
- Активные угли, исследование адсорбционных свойств по парам бензола и азота, № 5, 535
- н. Алканы, выделение из фракции с т. кип. 190 — 350° соколовогорской и мирзаанской нефтей, № 11, 1376
- Алканы состава C_6 — C_8 , изомерные превращения, № 4, 437
- состава C_{12} — C_{16} , изомерные превращения, № 5, 575
- н. Алканы состава C_5 — C_9 , превращения в присутствии алюмохромкалиевого катализатора, № 7, 896
- 1-Алкенил-2,5-диметил-4-пиперидолы, синтез эфиров α -формы, № 6, 739
- Алкил- α -фурилкарбинолы, гидрирование на Ni — ZnO -катализаторе, № 4, 506
- Алкилирование бензола 3-метилбутеном-1, № 10, 1239
- Алкилсиландейтериды, получение, № 1, 54
- Алкилсиланхлориды, оптическое исследование связи C — H , № 8, 996
- Алкилфураны, восстановление алкилфурилкарбинолов в алкилфураны, № 2, 240
- Алкилфурилкарбинолы, каталитическое восстановление в алкилфураны, № 2, 240
- 4-Алкоксистиролы, синтез и полимеризация, № 2, 227
- Аллиловый спирт, восстановление на цинковом и цинк-медном катализаторах, № 4, 498
- Альдегиды, полиеновая конденсация, № 2, 238
- Алюминийтриалкилы, действие на треххлористый фосфор, № 8, 1006
- перегруппировка, № 10, 1278
- Алюмосиликаты, контактно-каталитические превращения метаксилола, № 12, 1476
- патрия, действие растворов кислот, № 10, 1157
- Амиды твердые калия, каталитические реакции на поверхности, № 1, 104
- — калиция, каталитические реакции на поверхности, № 1, 104
- Аминогруппа, некоторые реакции в триэтиламиносилане, № 1, 47
- β -Аминокислоты, гидратация винилацетиленовых эфиров в непредельные β -аминокетоны, № 4, 460
- Аминокислоты, присоединение по карбоксильным группам белковой молекулы, № 2, 236
- α - и α' -аминоникотин, получение N -окисей, № 7, 901
- Аминоспирты, особенности взаимодействия с диацетиленом, № 6, 794
- Амины винилацетиленового ряда, № 3, 335
- первичные, действие на эфиры алкилхлорборных кислот, № 6, 777
 - содержащие CCl_3 -группу, основность, № 7, 841
 - состав продуктов синтеза из окиси углерода, водорода и аммиака, № 4, 504
- Аммиак, действие на алкенил- β -диалкиламиноэтилкетоны, № 5, 584
- Аммониевые четвертичные соли виниловых эфиров этаноламинов, № 2, 204
- Ангидриды смешанные диалкилфосфористой, этилфосфинистой и диэтилфосфинистой кислот, № 6, 706
- 1,6-Ангидроглюкофураноза, получение при термораспаде целлюлозы, № 9, 1127
- Арилсульфиды, подвижность β -алкоксигрупп, № 9, 1104
- Ацетилен и его производные, межмолекулярные взаимодействия, № 9, 1133
- — № 3, 335; № 4, 460; 465; № 5, 584; № 11, 1354
- Ацетиленовые третичные спирты, получение кислот, № 11, 1354
- Ацетофенон, разложение борфторида фенилдиазония, № 5, 565
- Белковая молекула, присоединение аминокислот по карбоксильным группам, № 2, 236
- — — пептидов по карбоксильным группам, № 2, 236
- γ -Бензилпиперидиний- N -циклопентанилид, № 3, 362
- Бензин нефтей Волжско-Уральской группы, реформирование фракции с т. кип. $98,5$ — 126° , № 6, 719
- Второго Баку, превращение фракции с т. кип. $89,5$ — 120° на палладиевом катализаторе, № 4, 428
 - из нефти Ромашкинского месторождения, № 3, 324
- Бензины нефтей Татарии, № 3, 324
- Бензоилхлорид, действие на N -метил- α -никотин, № 7, 903
- Бензол, алкилирование 3-метилбутеном-1, № 10, 1239
- Бор, исследование в области соединений бора, № 3, 370
- Борорганические гетероциклические соединения, № 12, 1494
- соединения, № 4, 419; № 7, 857; 860
 - — получение бромидов, № 7, 891

- Борфторид фенилдиазония, разложение в ацетофеноне, № 5, 565
 — — — в эфирах бензолсульфокислоты, № 5, 565
 Борфториды арилдиазониев, разложение в нитробензоле, № 12, 1452
 — — — в эфирах бензойной кислоты, № 6, 693
 2-Бромдигидрорезорцин, взаимодействие с магнийорганическими соединениями, № 2, 200
 Бромиды борорганических соединений, получение, № 7, 891
 Бромирование 1,1, 1-трихлорпропена, № 10, 1205
 Бромистый этил, реакция с кремнием, № 8, 949
 Бутанол-1, цианирование аммиаком, в присутствии никель-глиноземных катализаторов, № 6, 713
 Бутилен, превращения в условиях синтеза из CO и H₂ над плавленными железными катализаторами, № 5, 642
 в. Бутиловый эфир н.пропилхлорборной кислоты, действие органических кислот, № 7, 860
 Винацетат, исследование радикального механизма присоединения к полигалоидным соединениям, № 1, 64
 Винацетилен, присоединение к гидрид-силам, № 4, 513
 Винацетиленовые амины, гидратация в неопределенные β-аминокетоны, № 4, 460
 Винилактамы, реакция присоединения к сероводороду, № 1, 68
 β-Винилмеркаптобензотиазол, № 10, 1250
 Виниловые карбинолы, дегидратация, № 3, 365
 — эфиры моноэтиленгликоля, № 10, 1245
 — полимеризация и скорость омыления мономеров, № 1, 59
 — этаноламинов, № 2, 204
 Виниловый эфир N-(β-оксизтил) пирролидона, № 9, 1111
 Винильные соединения тяжелых металлов, № 12, 1490
 Винная кислота, синтез сложного эфира, № 1, 108
 Винилфталимид, полимеризация, № 8, 968
 Вольфрам, синтез карбониллов, № 1, 100
 Галогенаты аммония, теплоты образования, № 4, 385
 — щелочных металлов, теплоты образования, № 4, 385
 Галоидбензолы, парофазный гидролиз, № 2, 145
 α-Галоидкарбоновые кислоты, содержащие в ω-положении реакционноспособные группы, синтез, № 2, 152
 Г- n- Гексаметил (полифениламинометилметил)силоксаны, синтез, № 8, 941
 Гексаметилтриаминотрифенилкарбинол, протолиз карбоновых кислот, № 5, 628
 Гексахлорбутадиев, получение, № 1, 109
 — спектр комбинационного рассеяния света, № 11, 1393
 Гели двуокиси титана, исследование структуры, № 9, 1037
 Генерирование свободных радикалов в растворах, № 4, 469
 н.Гептан, превращение на окисно-металлических катализаторах, № 3, 305
 Гетероцепные полиамиды, № 1, 115; № 2, 217; 221; № 3, 344
 — полиэфиры, № 1, 88; № 4, 482; 486; № 5, 614; 637
 Гетероциклические борорганические соединения, № 12, 1494
 — — соединения, № 4, 446; 452; № 6, 739
 Гидразоны альдегидов алифатического ряда, взаимодействие с уксусной ртутью, № 11, 1315
 — кетонов алифатического ряда с уксусной ртутью, № 11, 1315
 Гидратация 2-нитропиррола, № 12, 1488
 — β-цианэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов, № 4, 514
 Гидридсиланы, присоединение к винил-ацетилену, № 4, 513
 — реакция присоединения с неопределенными соединениями, № 2, 247
 Гидрирование алкил-α-фурилкарбинолов на Ni—ZnO-катализаторе, № 4, 506
 — гидроперекиси циклогексена, № 2, 133
 — каталитическое φ-олефинов, № 7, 906
 — перекиси бензоила, № 2, 133
 — третичнобутилпербензоата, № 2, 133
 — фенилциклопропана, № 1, 102
 Гидроароматические углеводороды, дегидрогенизация над хромовым катализатором, № 11, 1303
 Гидрогенизация малеиновой кислоты в жидкой фазе, № 4, 411
 — фумаровой кислоты в жидкой фазе, № 4, 411
 Гидрогенолиз дициклопентила на скелетном Ni—Al-катализаторе, № 8, 1008
 Гидроконденсация окиси углерода с пентеном-2, № 2, 243
 Гидроксилсодержащие кремнеорганические соединения, взаимодействие с металлами, № 9, 1076
 Гидролиз парофазный галоидбензолов, на промотированном фосфатном катализаторе, № 2, 145
 — полигалоидуглеводородов, № 1, 35
 — эфиров диарилборных кислот, № 4, 419
 Гидролитическое расщепление окиси мезитила, № 10, 1264
 Гидроперекиси кумола, кинетика реакции с триэтилентетраамином, № 8, 973
 — циклогексена, гидрирование, № 2, 133
 Гидроокиси, разрушение силикатных стекол, № 8, 917
 Гидрохинон, полиэфиры, № 7, 880
 Главные задачи химической науки, № 11, 1285
 Гликоли кремнеорганические диацетиленового ряда № 3, 363
 Двуокиси углерода, механизм образования при окислении формальдегида, № 4, 502
 Дегидратация виниловых карбинолов, № 3, 365
 — этилового спирта, применение радиоуглерода для исследования механизма, № 2, 233
 Дегидрогенизация бутана и бутилена, применение радиоуглерода для сравнения скоростей, № 1, 18
 — гидроароматических углеводородов над хромовым катализатором № 11, 1303

- контактно-каталитическая изопентана, № 6, 726
- п.пентана при различных температурах, № 5, 570
- углеводородов в присутствии алюмохромкалиевого катализатора, № 7, 893
- Дегидроциклизация пентадиена-1, 3, № 3, 316
- 2-этилбутадиена, № 4, 508
- транс-Декалин, введение оксациетонов, глицириновой и диоксикарбоновой боковых цепей, № 5, 634
- цис-Декалин, введение в производные оксациетонов, глицириновой и диоксикарбоновой боковых цепей, № 5, 634
- Декаметилен дикарбоновая кислота, рентгеноструктурное исследование, № 10, 1276
- Деструктивное бромирование, определение прочности связи радикалов с серой в несимметричных сульфидах, № 10, 1219
- гомогенное гидрирование тетралина при высоких давлениях водорода, № 8, 981
- Деструкция тепловая, полигексаметиленадипинамида, № 2, 221
- химическая полиэтилентерефталата, № 5, 614
- Ди- β -хлорэтиловые эфиры арил-и алкилфосфиновых кислот, поликонденсация № 2, 240
- Диалкилзамещенные циклогексана, каталитические превращения, № 3, 373
- Диальдозидация диацетонного спирта на трехзамещенном фосфате кальция, № 10, 1264
- γ -Диамин циклические, синтез, № 4, 516
- Диарилалканы, поликонденсация с 1, 2-дихлорэтаном, № 1, 85
- Диарилборные кислоты, гидролиз эфиров, № 4, 419
- Диастереоизомеры, поведение при реакции S_N2 , № 6, 793
- Диастереоизомерные γ -этил- β -N-карбэтоксаминокаприловые кислоты, продукты превращения, № 9, 1099
- Диэтилен, образование при действии спиртовой щелочи на 1, 4-дихлорбутин-2, № 4, 519
- особенности, взаимодействия с аминокислотами, № 6, 794
- α , α -Диазиламино- β -галоидпропионовые кислоты, № 12, 1461
- Дивинилкетоны, новый метод синтеза, № 4, 465
- Дивиниловый эфир, взаимодействие с четыреххлористым углеродом, № 6, 756
- винный кислоты, № 1, 108
- — синтез, № 3, 339
- Диенолы, реакции с триазенами в углеводородных безводных средах, № 9, 1094
- Дипобутилалюминийгидрид, действие на металлы VI группы, № 1, 100
- Дикарбоновые кислоты, смешанные полиэфиры этиленгликоля, № 1, 88
- Дикетониперазин *l*-пролилглицина и его дипептиды, взаимопревращение, № 9, 1129
- Диметилбутены, термическая полимеризация при высоких давлениях, № 10, 1254
- 2,5-Диметилтиофен, синтез некоторых бифункциональных производных, № 5, 590
- Дипольные моменты пространственных изомеров 2-метил-4-кетодакагидрохинолинов, № 2, 241
- Дисиланхлориды, оптическое исследование связи C—H, № 8, 996
- 1, 2-Дисилилзамещенные этилены, о транс-конфигурации, № 4, 510
- Дисульфиды, синтез, № 3, 290
- Дифенилборхлорид, действие уксусной кислоты, № 7, 857
- — уксусного ангидрида, № 7, 857
- Дифенилметан, переариллирование, № 6, 767
- 1,2-Дифенилэтан, поликонденсация с *p*-хлорфенилдиалхлорфосфином, № 5, 618
- Дифторангидрид *n*-бутилборной кислоты — катализатор полимеризации, № 8, 1015
- 1,4-Дихлор-1-силациклопентан, синтез, № 12, 1468
- 1,4-Дихлорбутин-2, механизм реакции действия спиртовой щелочи, № 4, 519
- Дихлорэтан, совместная поликонденсация с бензолом и хлорбензолом, № 4, 492
- 1, 2-Дихлорэтан, поликонденсация с диарилалканами, № 1, 85
- — с фторбензолом, № 3, 353
- совместная поликонденсация с бензолом и хлорбензолом, влияние концентрации катализатора, № 5, 600
- — — — — соотношения исходных компонентов, № 5, 605
- Дициклопентил, гидрогенолиз на скелетном Ni—Al-катализаторе, № 8, 1008
- каталитическая изомеризация, № 5, 626
- Диэлектрическая поляризация молекулярных соединений брома, № 6, 673
- — — йода, № 6, 673
- Диэтилотерефталат, кинетика реакции поликонденсации, № 4, 486
- Закон Авогадро, новые его формулировки, № 6, 657
- Замедленный водородный обмен в группе $>N-H$, № 12, 1493
- Изобары адсорбции водорода, о природе максимума, № 9, 1045
- Изобутилен, оптическое исследование низших полимеров, № 1, 75
- Изомеризация гомолитическая 1, 1, 1-трихлор-2-бромпропена, № 10, 1199
- каталитическая дициклопентила, № 5, 626
- 1, 1, 2-триметилциклопропана в присутствии палладированного и платинированного угля, № 3, 300
- Изомерные превращения алканов состава C_6-C_8 , № 4, 437
- — — — $C_{12}-C_{16}$, № 5, 575
- — цикланов, № 6, 730
- β -Изооктилоскисвинилфосфиновая кислота, эфиры, № 10, 1208
- Изопентан, контактно-каталитическая дегидрогенизация в зависимости от температуры, № 6, 726
- Изопропиловый спирт, каталитическое разложение на селениде и теллуре цинка, № 12, 1413

- — — на сульфидах металлов второй группы, № 3, 266
- Изотерма полимолекулярной адсорбции, уравнение № 4, 520
- растворимости 10° тройной системы $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, № 11, 1289
- Изотермы адсорбции газов и паров на активных углях, № 10, 1165
- растворимости тройной системы $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, № 9, 1025
- — — $\text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, № 12, 1407
- Изотопный обмен, исследование электрофильных и гомолитических реакций замещения у атома углерода, № 6, 684
- o, ω -Иминодикарбоновые кислоты и их производные, № 7, 834
- Ингибиторы щелочной коррозии стекол, № 7, 802
- Индий, изучение свойств гидроокиси, № 3, 257
- отделение от цинка, № 3, 257
- Иницирующая система гидроперекиси кумола — триэтилететрамин, № 9, 1088
- Инфракрасные спектры циклических лактонов, № 2, 186
- Ион $\text{Mo}(\text{CN})_3^{4-}$, строение, № 7, 898
- Исследование свойств окисно-металлических катализаторов реформинга бензинов, № 4, 428
- Йодистые алкилы, обмен атомов водорода при замещении йода, № 7, 809
- Йодметилаты алкенил- β -диэтиламиноэтикетонов, синтез дивинилкетонов расщеплением, № 4, 465
- Йодперфторпропилен, получение и свойства, № 4, 425
- Капиллярная конденсация в ячейках из двух контактирующих шаров разного радиуса, № 4, 403
- Капиллярно-конденсированные объемы паров, приближенные расчеты, № 3, 285
- Катализатор алюмохромкалиевый, дегидрогенизация углеводородов, № 7, 893
- превращения n-алканов состава $\text{C}_5 - \text{C}_9$, № 7, 896
- Ni—Al, гидроенолиз дидиклопентила, № 8, 1008
- платинохлористоводородная кислота в реакции присоединения гидридсиланов к неопределенным соединениям, № 2, 247
- промотированный фосфатный, парофазный гидролиз галоидбензолов, № 2, 145
- смешанный $\text{WS}_2 - \text{NiS} - \text{Al}_2\text{O}_3$, адсорбционные свойства, № 5, 557
- Катализаторы, исследование избирательности действия, № 3, 378; № 5, 640
- NiO — Al_2O_3 , влияние состава на активность и избирательность действия, № 7, 814
- — — условий термической обработки на активность и избирательность действия, № 7, 814
- рентгенографическое изучение влияния соотношений компонентов, № 8, 929
- соотношение между составом, магнитными свойствами и активностью, № 9, 1054
- никель-глиноземные, связь между активностью, стабильностью и макроструктурой носителя, № 8, 923
- окислительные, адсорбция углеводов, № 10, 1175
- окисно-металлические, превращения n-гептана, № 3, 305
- реакции полимеризации, № 4, 482
- смешанные WS_2 — глина, адсорбционные свойства, № 5, 550
- цинковый и цинк-медный, восстановление аллилового спирта, № 4, 498
- Каталитическая активность бинарных соединений металлов второй группы с неметаллами, зависимость от положения элементов в периодической системе Менделеева, № 3, 266; № 12, 1413
- — кремнемедных сплавов, изменение в процессе прямого синтеза этилхлорсиланов, № 2, 157
- гидроконденсация окиси углерода с олефинами, № 2, 243
- Каталитические реакции на поверхности твердых амидов кальция и калия, № 1, 104
- свойства платины в условиях ароматизации бензина, № 7, 866
- Каталитический гидроенолиз фурановых соединений, № 3, 309
- Каталитическое восстановление алкилфурлилкарбинолов в алкилфураны, № 2, 240
- Карбонилирование парадихлорбензола, № 9, 1119
- Карбонильные соединения, конденсация с β , β -дихлоракролеином, № 12, 1445
- Карбоцепные полимеры и сополимеры, № 2, 227; № 6, 760; № 7, 886; № 11, 1383
- Кетокислоты, синтез из эфиров монохлорангидридов двухосновных кислот и олефинов, № 1, 106
- Кетоны полиенового типа, синтез пиролизом ацетоацетатов, № 7, 870
- Кинетика образования смешанных полиамидов, № 1, 115
- Кислород молекулярный, реакции со свободными этильными радикалами, № 10, 1192
- Кислоты α -галоидкарбоновые, синтез, № 2, 152
- действие растворов на стеклообразные алюмосиликаты натрия, № 10, 1157
- α , α -диэтиламино- β -галоидпропионовые, № 12, 1461
- ω , ω' -иминодикарбоновые, производные, № 7, 834
- оксазолкарбоновые, новый способ образования, № 11, 1348
- смоляные живицы, состав, № 2, 166
- γ -этил- β -N-карбэтоксиминокаприловые, продукты превращения, № 9, 1099
- Клещнеобразные соединения циркония, реакция, обратная диспропорционированию, № 8, 937
- Конденсация β , β -дихлоракролеина с карбонильными соединениями, № 12, 1445
- капиллярная паров в высокодисперсных системах, № 3, 285; № 4, 403
- полиеновая альдегидов, № 2, 238
- Константы скоростей элементарных реакций атомов и радикалов, новый метод определения, № 3, 277

- Коррозия силикатных стекол щелочными растворами № 1, 3; № 7, 802; № 8, 917
- Кремнемедные сплавы, изменение каталитической активности в процессе прямого синтеза этилхлорсиланов, № 2, 157
- Кремнеорганические гидроксилсодержащие соединения, взаимодействие с металлами, № 9, 1076
- гликоли диацетиленового ряда, № 3, 363
- кетоны, получение сухой перегонкой солей кремнеорганических кислот, № 11, 1397
- неопределенные соединения, № 3, 363
- соединения, зависимость между структурой и молекулярными рефракциями, № 9, 1080
- — свойства связи Si — C, № 6, 702
- — с фенилендиоксанными цепями молекул, № 8, 1004
- Кремнесодержащие ацетиленовые спирты, синтез, № 8, 1011
- мономеры, синтез, № 8, 954
- Кремнефосфорорганические соединения, синтез, № 1, 96
- Кремний, реакция с бромистым этилом, № 8, 949
- симпозиум по органической и несиликатной химии кремния в Дрездене 12—14 мая, 1958 г., № 11, 1401
- Кротоновый альдегид, восстановление на цинковом катализаторе, № 3, 378
- Лактамы и лактоны исследование, № 1, 68; 111
- конденсация с окисью этилена, № 1, 111
- Лактоны циклические, инфракрасные спектры, № 2, 186
- Магнийорганические соединения, взаимодействие с 2-бромдигидрорезорцином, № 2, 200
- — действие на 1-хлор-3-алкоксисиланы-1, № 7, 846
- Малениновая кислота, гидрогенизация в жидкой фазе, № 4, 411
- Межмолекулярная литиевая связь, № 1, 120
- Межмолекулярные взаимодействия у ацетилена и его производных, № 9, 1133
- Метаксил, контактно-каталитические превращения в присутствии алюмосиликатов, № 12, 1476
- превращения в присутствии галогенных солей металлов в жидкой фазе, № 2, 181
- Меркаптаны, синтез, № 3, 290
- 2-Метил-4-кетодакагидрохинолины, дипольные моменты пространственных изомеров, № 2, 241
- N-Метил- α -никотин, действие бензоилхлорида, № 7, 903
- 9-Метил-1-окси- Δ^5 -6-окталон, синтез, № 3, 371
- N-Метиланабазин, получение N-оксидов, № 6, 788
- 2-Метилциклогексанон, реакции, № 5, 631
- Метод инфракрасной спектроскопии, исследование окислительных реакций целлюлозы, № 2, 249
- новый определение азота по Дюма, № 2, 129
- Механизм действия окислительно-восстановительной системы, содержащей этилендиамин и гидроперекиси, № 1, 24
- каталитического действия плавящихся железных катализаторов, № 10, 1274
- присоединения полигалогенных соединений к винилацетату, № 1, 64
- Молекулы, превращения в водной среде, № 11, 1361
- Молибден, синтез карбониллов, № 1, 100
- Мономеры кремнесодержащие, синтез, № 8, 954
- Монофтордифенилметан, синтез и переариллирование, № 9, 1123
- Неионообменные адсорбенты, адсорбция микроколличеств радиоэлементов, № 10, 1278
- Никотин, получение и свойства N-оксидов, № 6, 748
- Нитробензол, разложение борфторидов, арилизониев, № 12, 1452
- Нитрометан меченый радиоактивным углеродом, синтез, № 11, 1388
- 2-Нитропирирол, гидратация и ультрафиолетовый спектр, № 12, 1488
- 9-Нитрофлуорен, равновесие между изо- и нормальной формами, № 10, 1228
- Обезболивающие вещества, синтетические, № 4, 446; 452; № 6, 739
- Одновременное определение углерода, водорода и азота, № 6, 791
- Окисление жиров, торможение эфирами аскорбиновой кислоты, № 12, 1422
- N-Окис никотина, получение и свойства, № 6, 748
- Окись мезитила восстановление на медном и цинк-медном катализаторах, № 5, 640
- — на цинковом катализаторе, № 3, 378
- этилена, конденсация с лактамами, № 1, 111
- Оксазолкарбоновые кислоты, новый способ образования, № 11, 1348
- p-Оксибензойная кислота, diaзотирование, № 12, 1486
- Δ^4 -Оксталинкарбоновые кислоты, стереохимия окисления, № 3, 367
- Олефины, взаимодействие с ферроценом, № 2, 241
- ϕ -Олефины, каталитическое гидрирование, № 7, 906
- Оптическое исследование конформаций цис- и транс-2-метил-1-ацетилциклогексанолов, № 11, 1389
- — низших полимеров изобутилена, № 1, 75
- Основность аминов, содержащих CCl_3 — группу, № 7, 841
- Палладиевая чернь, гидрирование фенилциклопропана, № 1, 102
- Парадихлорбензол, карбонилирование, № 9, 1119
- Пассивирующие свойства пигментов, № 6, 679
- Пентадиен-1, 3, контактно-каталитическая дегидроциклизация, № 3, 316
- n. Пентан, контактно-каталитическая дегидрогенизация при различных температурах, № 5, 570
- Пентен-2, гидроконденсация с окисью углерода, № 2, 243

- Пептиды, присоединение по карбоксильным группам белковой молекулы, № 2, 236
- содержащие глицин и *l*-пролин, структура, № 3, 376
- углеводсодержащие, выделение из ферментативных гидролизатов яичного альбумина, № 6, 785
- Переарилрование дифенилметана, № 6, 767
- Перекись бензоила, гидрирование, № 2, 133
- Перуксусная кислота, стереохимия окисления изомерных 1, 4-эндометилен- Δ^5 -циклогексен-2, 3-дикарбоновых кислот № 2, 192
- Перфторвинилмагнийгалогениды, реакции, № 11, 1345
- Пигменты, пассивирующие свойства, № 6, 679
- Платина, изучение каталитических свойств в условиях ароматизации бензина, № 7, 866
- Платиновая чернь, гидрирование фенилциклопропана, № 1, 102
- Платинохлористоводородная кислота как катализатор в реакции присоединения гидридсиланов к непредельным соединениям, № 2, 247
- Полиамидоэфиры, получение путем аминолиза полиэфиров, № 2, 217
- Полиамиды гетероцепные, № 1, 115; № 2, 217; 221; № 3, 344
- растворимость, № 3, 344
- фосфорсодержащие, № 6, 783
- Полиариленадикалы, синтез, № 1, 85; № 3, 353; № 4, 492; № 5, 600, 605; № 6, 736, 767; № 9, 1123
- Полигалоидные соединения, исследование радикального механизма присоединения к винилацетату, № 1, 64
- Полигалоидуглеводороды, содержащие CNaI_2 или $\text{CCl}_2\text{-CH}$ -группу, гидролиз, № 1, 35
- Полигексаметиленадипинамид, о тепловой деструкции, № 2, 221
- Полиеновая конденсация альдегидов, № 2, 238
- Поликонденсация ди- β -хлорэтиловых эфиров алкил- и арилфосфиновых кислот, № 2, 210
- 1, 2-дихлорэтана с диарилалканами, № 1, 85
- — фторбензолом, № 3, 353
- диэтилолтерефталата, № 4, 486
- совместная бензола и хлорбензола с дихлорэтаном, № 4, 492
- — — с 1, 2-дихлорэтаном; влияние концентрации катализатора, № 5, 600
- — — — соотношения исходных компонентов, № 5, 605
- — систем дихлорэтан—бензол—фторбензол и дихлорэтан—хлорбензол—фторбензол, № 6, 763
- — этилового эфира глицина и ангидрида *N*-карбоксиглицина, № 12, 1428
- *p*-хлорфенилдихлорфосфина с 1, 2-дифенилэтаном, № 5, 618
- Полимеризация акрилонитрила в присутствии трибутилбора, № 7, 906
- 4-алкокситролов, № 2, 227
- в ряду сложных виниловых эфиров, № 1, 59
- винилового эфира β -декалола, № 8, 990
- — — β -нафтола, № 8, 990
- — — циклогексанола, № 8, 990
- винилфталимида, № 8, 968
- катализатор дифторангидрид *n*. бутилборной кислоты, № 8, 1015
- метилового эфира 4-винилбензойной кислоты, № 6, 760
- пропилена в присутствии каталитической системы TiCl_4 и $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, № 9, 1133
- стирола в присутствии бивалентных инициаторов, № 12, 1482
- — в эмульсии, № 9, 1088
- термическая диметилбутиенов при высоких давлениях, № 10, 1254
- этилена в полиэтилен в присутствии литийгидрида, алюминийгалоида и четыреххлористого титана, № 3, 375
- Полимеры изобутилена, оптическое исследование, № 1, 75
- фосфорорганические, № 2, 240; № 5, 618; № 7, 880
- Полимолекулярная адсорбция, уравнение изотермы, № 4, 520
- Полипропилен, получение полимеризацией технического пропилена с триизобутилалюминием и четыреххлористым титаном, № 4, 500
- Полизатерификация, катализаторы реакции № 4, 482
- Полиэтилентерефталат, химическая деструкция, № 5, 614
- Полиэфир эйкозандиола, рентгеноструктурное исследование, № 10, 1276
- Полиэфиры гетероцепные, № 1, 88; № 4, 482; 486; № 5, 614; 637
- гидрохинона, № 7, 880
- изофталевой кислоты и двухатомных фенолов, № 5, 637
- линейные, рентгеноструктурное исследование, № 9, 1128
- некоторых фосфиновых кислот, № 7, 880
- получение полиамидов и полиамидоэфиров путем аминолиза, № 2, 217
- терефталевой кислоты и двухатомных фенолов, № 5, 637
- этиленгликоля и двух дикарбоновых кислот, № 1, 88
- Получение гетероцепных полиамидов путем аминолиза полиэфиров № 2, 217
- кислот из третичных ацетиленовых спиртов, № 11, 1354
- *N*-окисей *N*-метиланабазина, № 6, 788
- Превращение молекул в водной среде, № 11, 1361
- Превращения метаксилола в присутствии галоидных солей металлов, № 2, 181
- *n*. уидекана в присутствии некоторых металлов восьмой группы, № 2, 174
- Привитые сополимеры, новый способ получения, № 5, 651
- Пропиленгликольфосфористая кислота, эфиры, № 9, 1061
- Протолиз карбоновых кислот гексаметилтриаминотрифенилкарбинолом, № 5, 628
- Радиационно-химическое окисление двухвалентного железа, № 5, 633

- Радикалы свободные этильные, реакции с молекулярным кислородом, № 10, 1192
- Радикальное присоединение бромистого водорода к 1-бромацетиленам, № 12, 1499
- Радиоактивное излучение, влияние на физико-химические свойства тел, № 11, 1296
- Радиоуглерод, применение для исследования механизма дегидратации этилового спирта, № 2, 233
- Радиоуглерод, применение для сравнения скоростей дегидрогенизации бутана и бутилена, № 1, 18
- Растворимость смешанных полиамидов, № 3, 344
- Растворы твердые в системе $Al_2O_3 - SiO_2$, № 1, 8
- Реакции перфторвинилмагнийгалогенидов, № 11, 1345
- размыкания и замыкания циклов углеводородов, № 12, 1497
- Рентгеноструктурное исследование линейных полиэфиров, № 9, 1128
- Реформирование фракции с т. кип. 89,5—126° бензина нефтей Волжско-уральской группы, № 6, 719
- Ртутноорганические соединения, стереохимия реакции с галоидной ртутью, № 11, 1327
- Ртуть галоидная, стереохимия реакции с симметричными ртутноорганическими соединениями, № 11, 1492
- синтез γ , γ -дихлораллильных соединений, № 1, 40
- — трихлорметильных соединений, № 1, 40
- Рутений, магнитная восприимчивость нитрозильных комплексов, № 12, 1492
- Свободные радикалы в растворах, генерирование, № 4, 469
- Свойства β -этилмеркаптоэтилфосфитов, № 10, 1212
- σ -Связи, зависимость от электронных зарядов, № 10, 1271
- Сера, присоединение хлоридов серы к $HSCN = CCl_2$, № 7, 852
- Сероводород, реакция присоединения к виниллактамам, № 1, 68
- Синтез 4-алкоксистиролов, № 2, 227
- аминов из окиси углерода, водорода и аммиака, состав продуктов, № 4, 504
- бензойных эфиров 1-алкенил-2, 5-диметил-4-этил-4-пиперидолов, № 4, 452
- — — 1-алкенил-2, 5-диметил-4-этинил-4-пиперидолов, № 4, 446
- бифункциональных производных 2, 5-диметилтиофена, № 5, 590
- винилзамещенных силанов, № 6, 787
- β -галогенвинилзамещенных силанов, № 6, 787
- α -галогидкарбоновых кислот, содержащих в ω -положении реакционноспособные группы, № 2, 152
- гексахлорбутадиена, № 1, 109
- дивинилкетон, новый метод, № 4, 465
- дивинилового эфира, № 3, 339
- дисульфидов, № 3, 290
- 1, 1-дихлор-1-силадициклопентана, № 12, 1468
- γ , γ -дихлораллильных соединений ртути, № 1, 40
- дициклопентилметана, на основе циклопентадиена, № 12, 1472
- 1, 3-дициклопентилпропана, на основе циклопентадиена, № 12, 1472
- жидких 1- n -гексаметил-(полифениламинометилметил)силоксанов, № 8, 941
- и комплексообразующая способность фосфорорганических соединений, № 9, 1070
- 2-йодперфторпропилен, № 4, 425
- карбонил вольфрама, № 1, 100
- — молибдена, № 1, 100
- — хрома, № 1, 100
- кетокислот из эфиров монохлорангидридов двухосновных кислот и олефинов, № 1, 106
- кетонов полиенового типа, пиролизом ацетоацетатов, № 7, 870
- кольца А тетрациклинов, № 6, 794
- кремнеорганических соединений с фениленилсилоксанными цепями молекул, № 8, 1004
- кремнесодержащих ацетиленовых спиртов, № 8, 1011
- кремнефосфорорганических соединений, № 1, 96
- меркаптанов, № 3, 290
- металлоорганических соединений пятивалентной сурьмы, № 12, 1435
- 9-метил-1-окси- Δ^5 -6-окталола, № 3, 371
- метилового эфира 4-винилбензойной кислоты, № 6, 760
- монохлордифенилметана, № 9, 1123
- монохлордифенилметана, № 9, 1123
- некоторых алкилсиландейтеридов, № 1, 54
- нитрометана, меченного радиоактивным углеродом, № 11, 1296
- новых видов кремнесодержащих мономеров, № 8, 954
- октаалкилтетраамиддипрофосфатов, № 8, 964
- октаалкилтетраамидтиоирофосфатов, № 8, 964
- 4-пиперидонов, новый метод, № 5, 584
- полиарилалкилов, № 1, 85; № 3, 353; № 4, 492; № 5, 600; 605; № 6, 763, 767; № 9, 1123
- производных триметилсилоксититана, № 5, 644
- сложного дивинилового эфира винной кислоты, № 1, 108
- смешанных кремнеорганических гликолей диацетиленового ряда, № 3, 363
- сополимеров акрилонитрила и метилметакрилата, № 7, 886
- — этилена, № 2, 242
- стероидных аналогов, не содержащих кольца В или С, № 10, 1233
- сульфокислот, № 3, 290
- тетраakis-(триэтилсилокси)олова, № 6, 779
- тетраakis-(триэтилсилокси)титана, № 6, 779
- β -(2-тиенил)аланина, № 1, 98
- триалкилантимонитов, № 4, 503
- триалкилванадатов, № 4, 503
- триаллилбора, № 3, 370
- m -трифторметилфенилметилдизтоксилана, № 7, 899

- трихлорметильных соединений ртути, № 1, 40
- феноксиуксусных эфиров 1-алкенил-2, 5-диметил-4-этил-4-пиперидолов, № 4, 452
- — 1-алкенил-2, 5-диметил-4-этинил-пиперидолов, № 4, 446
- α -цианизопропоксициклопропана, № 11, 1365
- 2-цианизопропоксихлорсиланов, № 11, 1365
- циклических γ -диаминов, № 4, 516
- эфиров диалкилсиландиолов, № 6, 698
- — ортокремневой кислоты, № 6, 698
- 1-циклопропил-2-циклогексилциклопропана, № 6, 780
- эфиров α -формы 1-алкенил-2, 5-диметил-4-пиперидолов, № 6, 739
- Система Al_2O_3 — SiO_2 , твердые растворы, № 1, 8
- K_2CO_3 — H_2O_2 — H_2O , изотермы растворимости, № 9, 1025
- R_3Al — $TiCl_4$, электронный парамагнитный резонанс, № 3, 381
- $Sr(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O , изотермы растворимости, № 12, 1407
- TiO_2 — Al_2O_3 — SiO_2 , изучение глиноземистой области, № 5, 529
- тройная $Ca(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O , изотерма растворимости, 10° № 11, 1389
- Системы окислительно-восстановительные для иницирования радикальных процессов, № 1, 24
- Сложные эфиры, взаимодействие с триметилсилилметилмагнийхлоридом, № 11, 1372
- Смоляные кислоты живицы *Pinus Pithusa* и *Pinus Insignis*, состав, № 2, 166
- Соединения с пиримидиновым и имидометилурациловым радикалами, № 11, 1331
- Соли кремнеорганических кислот, получение кремнеорганических кетонов, сухой перегонкой, № 11, 1397
- Сополимеризация акрилонитрила и метилметакрилата в присутствии трибутильбора, № 11, 1383
- Сополимеры акрилонитрила и метилметакрилата, № 7, 886
- этилена, синтез, № 2, 242
- Сорбция теллура стеклом в щелочной среде, № 2, 252
- Спектр комбинационного рассеяния света гексахлорбутадиена, № 11, 1393
- Спектры инфракрасные циклических лактонов, № 2, 186
- комбинационного рассеяния терпеновых углеводородов, № 2, 232
- Стекла силикатные, зависимость между составом и устойчивостью к действию щелочей, № 1, 3
- — разрушение растворами гидроокисей, № 8, 917
- Стереохимия окисления Δ^4 -акталинкарбоновых кислот, № 3, 367
- циклических соединений, № 2, 186; 192; № 3, 328
- Стероидные аналоги, не содержащие кольца А или В, синтез, № 10, 1233
- Стирол, полимеризация в присутствии бивалентных инициаторов, № 12, 1482
- — в эмульсии под влиянием иницирующей системы, № 9, 1088
- Строение иона $Mo(CN)_8^{4-}$, № 7, 898
- нитрозильных комплексов рутения, № 12, 1492
- Структура гелей двуокиси титана, № 9, 1037
- пептидов, содержащих глицин и *L*-пролин, № 3, 376
- Сульфатные ионы, определение методом прямого титрования азотнокислым свинцом с дитизоном в качестве индикатора, № 3, 359
- Сульфиды металлов второй группы, каталитическое разложение изопропилового спирта, № 3, 266
- несимметричные, определение прочности связи радикалов с серой, № 10, 1219
- Сульфокислоты, синтез № 3, 290
- p*-Сульфифенол, диазотирование, № 12, 1486
- Сурьма, перенапряжение при электроосаждении, № 11, 1310
- пятиялентная, синтез металлоорганических соединений, № 12, 1435
- Твердые растворы в системе Al_2O_3 — SiO_2 , № 1, 8
- Теллур, сорбция стеклом в щелочной среде, № 2, 252
- Температура, влияние на совместную поликонденсацию бензола и хлорбензола с дихлорэтаном, № 4, 492
- Теплоты образования галогенатов аммония, № 4, 385
- — — щелочных металлов, № 4, 385
- Термическое разложение углекислого свинца, № 9, 1031
- Термораспад целлюлозы в вакууме, № 9, 1127
- Терпеновые углеводороды, спектры комбинационного рассеяния света, № 2, 232
- Тетралин, исследование гомогенного деструктивного гидрирования при высоких давлениях, № 8, 981
- Тетрациклины, путь синтеза кольца А, № 6, 794
- β -(2-Тиенил)алания, № 1, 98
- Тритичнобутилпербензоат, гидрирование, № 2, 133
- Треххлористый фосфор, действие на алюминийтриалкилы, № 8, 1006
- Триазены, реакции с диенолами и кислотами в углеводородных безводных средах, № 9, 1094
- Триалкилантимониты, синтез, № 4, 503
- Триалкилванадаты, синтез, № 4, 503
- Триалкилсиланы, реакции каталитической дегидроконденсации с окси-, оксо- и полиоксиорганическими соединениями, № 1, 113
- Триалкилфосфиты, реакции с фосгеном, № 11, 1398
- — с хлористым нитрилом, № 11, 1395
- — с хлористым нитрозилом, № 11, 1395
- Триаллилбор, синтез, № 3, 370
- Триарилсиланы, реакции каталитической дегидроконденсации с окси-, оксо-

- и полиоксисиликатными соединениями, № 1, 113
- Триметилсилилметилмагнийхлорид, взаимодействие со сложными эфирами, № 11, 1372
- Триметилсилокситан, синтез некоторых производных, № 5, 644
- 1, 1, 2-Триметилциклопропан, изомеризация в присутствии палладированного и платинированного угля, № 3, 300
- Трис-(триалкилсилил)фосфиты, № 1, 119
- S-Трифенилциклопропенил-катион, расчет энергии сопряжения, № 6, 793
- Трифторэтилен, присоединение к хлорангидридам кислот, № 3, 296
- 1, 1, 1-Трихлор-2-бромпропен, гомолитическая изомеризация, № 10, 1199
- 1, 1, 1-Трихлорпропен, бромирование, № 10, 1205
- Триэтиллауний, действие на хлориды металлов VI группы, № 1, 100
- Триэтиламиносилан некоторые реакции аминогруппы, № 1, 47
- Триэтилететраамин, реакция с гидроперекисью кумола, № 8, 973
- Тяжелые металлы, винильные соединения, № 12, 1490
- Углеводно-пептидные комплексы, № 8, 1015
- Углекислый свинец, термическое разложение, № 9, 1031
- Уксусная кислота, действие на дифенилборхлорид, № 7, 857
- действие на фенилбордихлорид, № 7, 857
- н.Ундекан, превращения в присутствии некоторых металлов восьмой группы, № 2, 174
- Уравнение Глаубермана и Юхновского, замечания, № 8, 1010
- Фенилбордихлорид, действие уксусного ангидрида, № 7, 857
- — уксусной кислоты, № 7, 857
- Фенилциклопропан, гидрирование в присутствии палладиевой и платиновой черн, № 1, 102
- Фенолы, взаимодействие с фторолефинами, № 5, 648
- Ферроцен, взаимодействие с олефинами, № 2, 242
- Физико-химические свойства твердых тел, влияние радиоактивного излучения, № 11, 1296
- Формальдегид, образование двуокиси углерода при окислении, № 4, 502
- Фосген, реакции с триалкилфосфитом, № 11, 1398
- Фосфор, определение в природных водах, № 3, 357
- Фосфорорганические полимеры, № 2, 210; № 5, 618; № 7, 880
- соединения, синтез, № 9, 1070
- Фосфорсодержащие полиамиды, № 6, 783
- Фторбензол, поликонденсация с 1, 2-дихлорэтаном, № 3, 353
- Фтористый винилиден, присоединение к хлорангидридам кислот, № 3, 296
- Фторолефины, № 3, 296; № 4, 425; № 11, 1345
- взаимодействие с фенолами, № 5, 648
- Фумаровая кислота, гидрирование в жидкой фазе, № 4, 441
- Фурановые соединения, каталитический гидрогенолиз, № 3, 309
- Химическая конференция в Федеративной Республике Германии в 1957 г., № 4, 524; № 5, 652
- 1-Хлор-3-алкоксисиланы-1, действие магнийорганических соединений, № 7, 846
- Хлорангидриды кислот, присоединение к трифторэтилену, № 3, 296
- — к фтористому винилидену, № 3, 296
- Хлориды металлов VI группы, действие триэтиллауния, № 1, 100
- серы, присоединение к $RCH = CCl_2$, № 7, 852
- p-Хлорфенилди-хлорфосфин поликонденсация с 1, 2-дифенилэтаном, № 5, 618
- Хром, синтез карбониллов, № 1, 100
- Хроника, № 1, 121; № 4, 521; 524; № 5, 652; № 6, 796; № 7, 908, 912; № 8, 1016, 1017; № 9, 1135; № 10, 1281; № 11, 000
- Целлюлоза, влияние карбоксильных групп в молекуле целлюлозы на устойчивость гликозидной связи, № 5, 646
- исследование окислительных реакций целлюлозы методом инфракрасной спектроскопии, № 2, 249
- особенности окисления периодатом натрия, № 6, 775
- — хлоритом натрия, № 6, 775
- спектроскопическое исследование расхода гидроксильных групп при действии на нее двуокиси азота, № 12, 1495
- Цианирование бутанола-1 аммиаком в присутствии никельглиноземных катализаторов, № 6, 713
- β-Цианэтиловые эфиры ацетиленовых спиртов, гидратация, № 4, 514
- Цикланы, изомерные превращения, № 6, 730
- Циклогексан, каталитические превращения диалкилазметановых, № 3, 373
- 1-Циклопропил-2-циклогексилциклопропан, синтез, № 6, 780
- Цинк, отделение от индия, № 3, 257
- Цирконий, реакция, обратная диспропорционированию, в ряду клешнеобразных соединений, № 8, 937
- Частоты валентных колебаний связей C—H в углеводородах, № 6, 771
- Четыреххлористый углерод, взаимодействие с дивиниловым эфиром, № 6, 756
- π-Электронная плотность, расчетные полуэмпирические уравнения, № 7, 822
- Электронные заряды, зависимость длин σ-связей, № 10, 1271
- — связей в ацетилене, № 6, 773
- — C—H в углеводородах, № 6, 771
- π-Электронные заряды связей в органических соединениях, № 7, 822
- Электронный парамагнитный резонанс в системе $R_3Al - TiCl_4$, № 3, 381
- Электроосаждение сурьмы, перенапряжение, № 11, 1310

- 1,4-Эндометилеп- Δ^5 -циклогексен-2,3-дикарбоновых кислот, стереохимия окисления, № 2, 192
- Энергии связей, термохимическое определение, № 1, 12
- связи с катализатором окись хрома, кинетическое определение, № 10, 1184
- Энергия связи Sn—C в тетраметилолове, № 1, 12
- — в тетраэтилолове, № 1, 12
- сопряжения S-трифенилдиклопропенил-катиона, № 6, 793
- Этилалкилсульфиды, подвижность β -алкоксигрупп, № 9, 1104
- 2-Этилбутadiен, каталитическая дегидроциклизация, № 4, 508
- Этилен, конденсация окиси этилена с лактамами; № 1, 111
- превращения под влиянием быстрых электронов, № 5, 545
- синтез сополимеров, № 2, 242
- Этиленгликоль, смешанные полиэфиры, № 1, 88
- β -Этилмеркаптоэтилфосфиты, № 10, 1212
- Этиловый эфир глицина, совместная полимеризация с ангидридом N-карбокси-глицина, № 12, 1428
- Этилхлорсиланы, изменение каталитической активности кремнемедных сплавов в процессе прямого синтеза, № 2, 157
- Эфир н. бутловый н. пропилахлорборной кислоты, действие органических кислот, № 7, 860
- виниловый N-(β -оксизтил) пирролидона, № 9, 1111
- дивиниловый, синтез, № 3, 339
- этиловый глицина, изучение продуктов совместной поликонденсации с ангидридом N-карбоксиглицина, № 12, 1428
- Эфиры алкилахлорборных кислот, действие первичных аминов, № 6, 777
- аскорбиновой кислоты, торможение процессов окисления жиров, № 12, 1422
- бензойной кислоты, разложение борфторидов арилдиазониев, № 6, 693
- виниловые моноэтиленгликоля, № 10, 1245
- — сложные, полимеризация и скорость омыления мономеров, № 1, 59
- проиленгликольфосфористой кислоты, № 9, 1061
- ди- β -хлорэтиловые алкил- и арилфосфиновых кислот, поликонденсация, № 2, 210
- диарилборных кислот, гидролиз, № 4, 419

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|------|
| Алексей Александрович Баландин (к шестидесятилетию со дня рождения) . . . | 1405 |
| НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ | |
| С. З. Макаров и Т. И. Арнольд. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 16. Изотермы растворимости тройной системы $\text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ | 1407 |
| ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ | |
| О. В. Крылов, М. Я. Кушнерев и Е. А. Фокина. Изучение зависимости каталитической активности бинарных соединений металлов второй группы с неметаллами от положения элементов в периодической системе Менделеева. Сообщение 4. Каталитическое разложение изопропилового спирта на селениде и теллуриде цинка | 1413 |
| Д. Г. Кнорре, Ю. Н. Лясковская, В. И. Пиульская и Н. М. Эмануэль. Торможение процессов окисления жиров эфирами аскорбиновой кислоты | 1422 |
| К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин и Н. И. Прохорова. Кинетика и химизм поликонденсации эфиров α -аминокислот. Сообщение 7. Кинетика изменения состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии ангидрида N-карбоксиглицина | 1428 |
| ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ | |
| А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, О. А. Птицына и П. А. Цуркан. Синтез металлоорганических соединений пентавалентной сурьмы путем арилирования сурьяноорганических соединений ArSbX_2 и Ar_2SbX диазосоединениями | 1435 |
| Л. И. Захаркин и Л. П. Сорокина. Конденсация β, β -дихлоракролеина с карбонильными соединениями и превращение продуктов конденсации в производные α -пирона | 1445 |
| Л. Г. Макарова, М. К. Матвеева и Е. А. Грибченко. Разложение борофторидов арилдiazониев в нитробензоле. | 1452 |
| О. В. Кильдишева, В. В. Шокина и И. Л. Кнунянц. α, β -Дизамещенные α -ациламинокарбоновые кислоты. Сообщение 3. α, α -Диациламино- β -галлодопропионовые кислоты | 1461 |
| А. Д. Петров, Н. П. Сметанкина и Г. И. Никишин. Прямой синтез 1,1-дихлор-1-силациклопентана | 1468 |
| А. Ф. Платов и В. И. Станко. Получение дициклопентилметана и 1,3-дициклопентилпропана на основе цикlopentадиена | 1472 |
| Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова и З. П. Полякова. Контактнокаталитические превращения метаксилола в присутствии алюмосиликатов. | 1476 |
| В. В. Коршак, С. В. Рогожин и Т. А. Макарова. Об особенностях полимеризации стирола в присутствии бивалентных инициаторов | 1482 |
| КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ | |
| В. М. Беликов. О диазотировании <i>p</i> -оксибензойной кислоты и <i>p</i> -сульфофенола | 1486 |
| В. М. Беликов, С. Г. Майрановский, Э. Н. Сафонова и С. С. Новиков. Теплота гидратации 2-нитропиррола | 1488 |
| А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева и Е. И. Голубева. Винильные соединения тяжелых металлов | 1490 |
| Я. К. Сыркин и В. И. Белова. Магнитная восприимчивость и строение нитрозильных комплексов рутения | 1492 |
| Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес и Р. Г. Кононова. Случай замедленного водородного обмена в группе N—H. | 1493 |
| И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, Н. Я. Леншина, В. С. Иванова и В. И. Иванов. Спектроскопическое исследование расхода гидроксильных групп целлюлозы при действии на нее двуокиси азота. | 1495 |
| Г. И. Леви и А. А. Баландин. Об энергетических барьерах реакций размыкания и замыкания циклов углеводов | 1497 |
| ПИСЬМА РЕДАКТОРУ | |
| В. П. Парини и А. А. Берлин | 1499 |
| Л. Д. Бергельсон. Радиальное присоединение бромистого водорода к 1-бромацетиленам | 1499 |
| Содержание за 1958 год. | 1501 |
| Авторский указатель | 1516 |
| Предметный указатель | 1522 |

CONTENTS

| | |
|--|------|
| On the 60th Birthday Anniversary of A. A. Balandin | 1405 |
|--|------|

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

| | |
|--|------|
| S. Z. Makarov and T. I. Arnold. Study of Systems Containing Concentrated Hydrogen Peroxide. 16. Solubility Isotherms of Ternary $\text{Sr}(\text{HO})_2\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ Systems | 1407 |
|--|------|

PHYSICAL CHEMISTRY

| | |
|--|------|
| O. V. Krylov, M. Ya. Kushnerev and E. A. Fokina. Study of the Dependence of Catalytic Activity of Binary Compounds of Metals Relating to the II nd Group with Non-metals on the Position of Elements in Mendeleev Periodic System. 4. Catalytic Decomposition of Isopropyl Alcohol on Zinc Selenide and Zinc Telluride | 1413 |
| D. G. Knorre, Yu. N. Lyaskovskaya, V. I. Piul'skaya and N. M. Emanuel. Inhibition of Oxidation Processes of Fats by the Esters of Ascorbic Acid | 1422 |
| K. T. Poroshin, Yu. I. Khurgin and N. I. Prokhorova. Kinetics and Polycondensation Chemistry of Esters of α -Amino Acids. 7. Kinetics of Alteration of Products Composition of Glycine Ethyl Ester Polycondensation in Presence of N-Carboxyglycine Anhydride | 1428 |

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

| | |
|---|------|
| A. N. Nesmeyanov, O. A. Reutov, O. A. Ptitsina and P. A. Tsurcan. Synthesis of Organo-Metallic Compounds of Pentavalent Antimony through Arylation of Organo-Antimony ArSbX_2 and Ar_2SbX Compounds by Diazo Compounds | 1435 |
| L. I. Zakharkin and L. P. Sorokina. Condensation of β,β -Dichloroacrolein with Carbonyl Compounds and Conversion of Condensation Products into α -Pyrone Derivatives | 1445 |
| L. G. Makarova, M. K. Matveeva and E. A. Gribchenko. Decomposition of Aryldiazonium Boronfluorides in Nitrobenzene | 1452 |
| O. V. Kildisheva, V. V. Shokina and I. L. Kunyants. α,β -Disubstituted- α -Acylaminocarboxylic Acids. 3. α,α -Diacylamino- β -haloidopropionic Acids. | 1461 |
| A. D. Petrov, N. P. Smetankina and G. I. Nikishin. Direct Synthesis of 1,1-Dichloro-1-silacyclopentane | 1468 |
| A. F. Platè and V. I. Stan'ko. Preparation of Dicyclopentylmethane and 1,3-Dicyclopentylpropane on the Basis of Cyclopentadiene | 1472 |
| N. I. Shuikin, E. D. Tulupova and Z. P. Polyakova. Catalytic Transformations of m-Xylene in Presence of Alumosilicates | 1476 |
| V. V. Korshak, S. V. Rogozhin and T. A. Makarova. Special Features of Styrene Polymerization in Presence of Bivalent Radicals | 1482 |

SHORT COMMUNICATIONS

| | |
|--|------|
| V. M. Belikov. On Diazotization of p-Hydroxy-benzoic Acid and p-Sulfophenyl-ic Acid | 1486 |
| N. M. Belikov, S. G. Mairanovskii, E. N. Safonova and S. S. Novikov. Heat of Hydration of 2-Nitropyrrole | 1488 |
| A. N. Nesmeyanov, A. E. Borisov, I. S. Savelieva and E. I. Golubeva. Vinyl Compounds of Heavy Metals | 1490 |
| Ya. K. Syrkin and V. I. Belova. Magnetic Susceptibility and the Structure of Ruthenium Nitroso-complexes | 1492 |
| D. N. Kursanov, Z. N. Parnes and R. G. Kononova. The Case of Slow Hydrogen Exchange in $>\text{N—H}$ Group | 1493 |
| I. N. Ermolenko, R. G. Zhabankov, N. Ya. Lenshina, V. S. Ivanova and V. I. Ivanov. Spectroscopic Study of the Expenditure of Hydroxylic Groups of Cellulose Associated with the Effect of Nitrogen Dioxide | 1495 |
| G. I. Levin and A. A. Balandin. Concerning Energy Barriers of Catalytic Hydrocarbons Cyclization and Decyclization. | 1497 |

LETTERS TO THE EDITOR

| | |
|--|------|
| V. P. Pariny and A. A. Berlin | 1499 |
| L. D. Bergelson. Radical Addition of Hydrogen Bromide to 1-Bromoacetylenes | 1501 |
| Contents for 1958 | 1516 |
| Author Index | 1522 |
| Subject Index | |

Цена 10 р. 50 к.

Printed in the USSR